PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 7. 1. April 1912. Redaktionsschluß für No. 8 am 29. März 1912. 13. Jahrgang.

INHALT.

Originalmitteilungen:

E. Wagner, Über Änderungen des Dopplereffekts von Wasserstoffkanalstrahlen längs ihrer Flugbahn. S. 257.

J. Molyneux, Einige Versuche zum Nachweis einer Verschiebung der Mittelkomponenten von normalen Zeemanschen Tripletts im *He*-Spektrum. S. 259.

R. W. Wood, Beugungsgitter mit bestimmbarer Furchenform und anomaler Intensitätsverteilung. S. 261.

O. v. Baeyer, O. Hahn u. L. Meitner, Das magnetische Spektrum der β-Strahlen des Thoriums. S. 264.

H. Thirring, Über den Einfluß der Absorption im Inneren eines radioaktiven Präparates auf die ausgesendete Strahlung. S. 266.

Mitteilungen aus dem physikalischen Institut der Universität Pisa. No. 42: A. Occhialini, Funkenbei niedrigem Potential. S. 278.

E. Oettinger, Über Strömungsströme in Glaskapillaren. S. 276.

J. Robinson, Die photoelektrischen Eigenschaften dünner Metallschichten. S. 276.

J. Koenigsberger, Zum elektrischen Verhalten einiger Sulfide und Oxyde und über Kontinuität und Reversibilität physikalischer Eigenschaften in verschiedenen Modifikationen fester Substanzen. S. 281.

G. Jaffé, Bemerkung zur Elektronentheorie der Metalle. S. 284.

A. Stein, Die Beziehung zwischen elektrischem Widerstand, absoluter Schmelztemperatur und Atomvolumen der Metalle. S. 287.

G. Eberhard, Über die gegenseitige Beeinflussung benachbarter Felder auf einer Bromsilberplatte. S. 288.

N. Umow, Die Bedingungen der Invarianz der Wellengleichung. S. 292.

H. Witte, Schlußantwort an Herrn V. Bjerknes. S. 293.

J. Koenigsberger u. K. Schilling, Bemerkung zu F. Streintz und A. Wellik, Erwiderung usw. S. 294.

P. Debye, Nachtrag zur Notiz über eine kinetische Theorie der Isolatoren. S. 295.

Besprechungen:

E. Kotte, Lehrbuch der Chemie. II. III. S. 295.

P. Ludwik, Elemente der technologischen Mechanik. S. 295.

Personalien. S. 296.

Angebote. S. 296.

Gesuche. S. 296.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

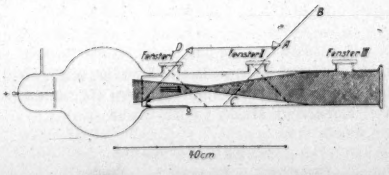
Über Änderungen des Dopplereffekts von Wasserstoffkanalstrahlen längs ihrer Flugbahn.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von Ernst Wagner.

Das Leuchten der Kanalstrahlen ist bei geeigneten Gasdrucken auf sehr weite Strecken (bis 100 cm) in dem Raum hinter der Kathode dem Auge bemerkbar. Es fragte sich, ob die Abnahme des Leuchtens auf ihrer Bahn, die auf eine Absorption der fliegenden Teilchen deutet, von einer Abnahme ihrer Geschwindigkeit begleitet ist. Einen Beitrag zur Lösung dieser Frage bringt die folgende Untersuchung, die mittels des Dopplereffektes die Emission der bewegten Teilchen (Wasserstoff) an verschiedenen Stellen der Flugbahn studiert.

Das benutzte Vakuumrohr hatte die gezeichnete Gestalt: der Entladungsraum war kugelförmig, das Ansatzrohr hinter der Kathode bot eine 55 cm lange Flugbahn. Durch drei kurze, seitliche Ansätze mit aufgekitteten Spiegelglasplatten, die fehlerhafte Strahlenbrechungen in der Rohrwand verhinderten, konnte die Lichtemission der Kanalstrahlen mit einem großen Dreiprismen-Spektrographen untersucht werden. Da das Bündel der Strahlen besonders bei geringen Drucken (vgl. Fig.) so stark konvergent hinter der Kathode austrat, daß es zwischen Fenster II und III den ganzen Rohrquerschnitt erfüllte, so beschränkten wir uns auf die Beobachtung durch Fenster I und II. Das Kollimatorrohr war unter ca. 45° gegen die horizontal verlaufende Flugbahn aufgestellt, so daß man in Richtung BAC durch Fenster II die auf den Spalt unter ca. 45° zulaufende Komponente des Dopplereffekts



erhielt. Wesentlich für unsere Beobachtungsmethode war es, daß der unter gleichem Beobachtungswinkel orientierte Dopplereffekt durch Fenster I gleichzeitig mit dem durch Fenster II nebeneinander photographiert werden konnte: wodurch alle Fehler, die durch Änderung des Gasinhaltes und der Entladungsbedingungen entstehen, vermieden sind. Dementsprechend wurde

durch die untere Spalthälfte der Kollimatorlinse durch zwei genau justierte, total reflektierende Prismen und eine Sammellinse das Licht aus Fenster I genau unter denselben Beobachtungswinkeln gegen die Flugbahn der Strahlen zugeführt, wie es direkt aus Fenster II durch die obere Spalthälfte geschah. (DE parallel AC.) Bei C und E im Rohr angebrachte geschwärzte Flächen verhüteten die besonders für C sehr gefährlichen Reflexionen falschen Lichtes. Die größere Lichtstärke bei Fenster I wurde durch eine passende Absorptionsplatte der bei Fenster II gleich gemacht. Auf diese Weise war es erreicht, daß die zu vergleichenden Dopplereffekte bei Fenster I und II auf derselben Aufnahme nebeneinander in annähernd gleicher Schwärzung auf der photographischen Platte erschienen. Die Expositionszeiten betrugen von 2 bis 30 Stunden, da wir die lichtschwächere Linie H_γ wählen mußten, um die nötige größere Dispersion zu erzielen. 1 mm der Platte entsprach ca. 10 A. Die Photographien wurden mit einem Hartmannschen Mikrophotometer ausgemessen. Für sehr reinen Wasserstoff war gesorgt, Verunreinigungen während der Entladung beseitigte in flüssiger Luft gekühlte Kohle; der Gasdruck wurde an einem Mc Leod-Manometer gemessen.

Resultate.

Bei kleinen Drucken von ca. 0,05 mm Hg war der Abstand der ruhenden Linie vom Maximum der bewegten (kurz „der Dopplereffekt" genannt) bei Fenster II größer als bei Fenster I, wie aus folgenden vier Aufnahmen hervorgeht:

Dopplereffekt in willkürlichen Einheiten.

Platte Nr.	Fenster I	Fenster II
214	53	59
215	54	61
216	55	58
217	52	59

Dies zunächst überraschende Resultat zeigte sich bei höherem Druck von 0,12 mm Hg in noch viel stärkerem Maße. Hier waren die

Dopplereffekte:

Platte Nr.	Fenster I	Fenster II
218	51	65

Steigerte man den Druck noch weiter, bis die leuchtende Erscheinung der Kanalstrahlen nur noch eben bis Fenster II reichte (Druck ca. 0,24 mm Hg), jenseits aber völlige Dunkelheit dem ausgeruhten Auge erschien, so kehrte sich das Verhältnis der Dopplereffekte um, indem jetzt bei Fenster II beträchtlich kleinere Dopplereffekte auftraten, bei:

Platte Nr.	Fenster I	Fenster II
222	57	45

Wer also zufällig bei einem mittleren Druck von ca. 0,18 mm Hg seine Forschung begonnen hätte, würde gar keinen Unterschied der Dopplereffekte gefunden haben.

Ferner zeigte sich mit Ausnahme von Aufnahme 222 auf allen obigen Platten die ruhende Intensität im Vergleich zur bewegten bei Fenster I bedeutend stärker als bei Fenster II. Vielleicht ist dies im Anschluß an Strassers[1]) Beobachtungen auf den Aluminiumstaub zurückzuführen, der unmittelbar hinter der (nach vorn, d. h. nach dem Entladungsraum hin ja recht stark zerstäubenden) Aluminiumkathode als feiner Metallstaub den Wasserstoff verunreinigt und durch reichlich ausgelöste Sekundärstrahlen (Elektronen) die stärkere leuchtende Ionisation des ruhenden Gases bewirkt.

Ist diese Annahme richtig, dann war zu erwägen, ob nicht die oben mitgeteilte Vergrößerung des Dopplereffektes längs der Flugbahn, die auf ein relativ größeres Durchdringungsvermögen der schnelleren Teilchen schließen läßt, lediglich durch die Anwesenheit des schweren Aluminiumstaubes verursacht würde, den die leichten H-Atome unter selektiver Absorption durchdringen.

Diese Vermutung wurde bestätigt durch die folgenden Versuche, die die Wirkung des Aluminiumstaubes dadurch ausschlossen, daß die Beobachtungsrichtungen um 90° gegen die oben angewandten gedreht wurden, daß man also jetzt die Strahlen unter 45° gegen die Beobachtungsrichtung fortlaufen ließ (vgl. die punktierten Linien der Figur). Hierdurch entfernte man das Beobachtungsfeld bei Fenster I aus der unmittelbaren Nähe hinter der Kathode, wo voraussichtlich die dichteste Aluminiumwolke stand.

Jetzt zeigte sich bei allen Versuchen erstens die ruhende Intensität im Vergleich zur bewegten bei Fenster I ebenso klein wie bei Fenster II (es war also auch bei Fenster I reiner Wasserstoff vorhanden) und zweitens war niemals eine Zunahme des Dopplereffektes längs der Flugbahn bemerkbar. Vielmehr waren bei kleinsten Drucken die Dopplereffekte bei beiden Fenstern völlig identisch[2]), bei höheren Drucken verkleinerte der Dopplereffekt sich verhältnismäßig bei Fenster II, und diese Verkleinerung stieg stetig mit dem Druck, bis bei dem maximal verwendbaren Druck von ca. 0,28 mm Hg die bewegte Linie fast mit der Ruhelinie ver-

1) B. Strasser, Ann. d. Phys. **31**, 905, 1910.

2) Vergl. J. Koenigsberger u. J. Kutschewski, Ann. d. Phys. **37**, 167, 1912, welche bei noch kleineren Drucken als wir keine Geschwindigkeitsabnahme der Kanalstrahlen erhielten.

schmolz, ohne daß ich freilich (wegen der äußersten Lichtschwäche dieser Objekte) das völlige Verschwinden des Intensitätsminimums bis jetzt hätte konstatieren können. Aus diesen Beobachtungen folgt, daß im reinen Wasserstoff jenes größere Durchdringungsvermögen der schnelleren Teilchen nicht besteht, wie es unmittelbar hinter der Kathode (vielleicht also infolge der dortigen Anwesenheit des Aluminiumstaubes) zu konstatieren war.

Das Erlöschen der Lichtemission der Kanalstrahlen am Ende ihrer Flugbahn scheint nach unseren Versuchen nicht allein durch Absorption der fliegenden Teilchen (Verminderung ihrer Anzahl) verursacht, sondern auch unmittelbar verbunden mit einer starken Verminderung ihrer Geschwindigkeiten, die hervorgebracht zu denken ist durch mehrfache Zusammenstöße mit den ruhenden Gasmolekülen.

Einen ausführlicheren Bericht über die obigen und weitere Versuche hoffe ich in Kürze an anderer Stelle zu geben, sowie sich daran anknüpfende Folgerungen eingehender zu erörtern.

München, Physikalisches Institut der Universität, 18. Februar 1912.

(Eingegangen 23. Februar 1912.)

Einige Versuche zum Nachweis einer Verschiebung der Mittelkomponenten von normalen Zeemanschen Tripletts im *He*-Spektrum.

Von Jane Molyneux.

Während meiner Arbeiten im Göttinger Institut von 1910—1911 schlug mir Herr Prof. Voigt vor, mit Hilfe der dort vorhandenen Perot-Fabry-Platten nach absoluten Verschiebungen bei den Mittelkomponenten der Tripletts zu suchen, in welche die Linien im sichtbaren Teil des *He*-Spektrums im Magnetfelde zerfallen. Ein Teil dieser Linien gehört Duplett-Serien an, und es war immerhin möglich, daß zwischen den Gliedern eines Paares Koppelungen stattfinden, welche zu Verschiebungen der angegebenen Art führen. Die Perot-Fabry-Platte stellt aber ein für den Nachweis absoluter Verschiebungen besonders geeignetes Hilfsmittel dar, da eine solche Verschiebung sich bei ihr ohne Zuhilfenahme eines Fixpunktes direkt durch die Veränderung der Ringdurchmesser geltend macht; und wenn auch eine einzelne derartige Bestimmung keine allzu große Genauigkeit besitzt, so läßt sich die Sicherheit des Resultats durch die Kombination von Messungen an mehreren Ringen desselben Systems nach der Methode der kleinsten Quadrate steigern. Seit Vollendung dieser Messungen ist von anderer Seite empfohlen worden, die bez. Verschiebungen aus Änderungen der Intensität des Mittelfeldes des Ringsystems abzuleiten; dies Verfahren erscheint aber nicht unbedenklich, weil sich die Gesamtintensität einer Geißlerröhre durch Einbringung in ein Magnetfeld gelegentlich merklich ändert.

Die elementare Theorie der Perot-Fabry-Platte, die für unsere Zwecke genügt, ergibt, wenn D die Dicke der Luftplatte, φ den Einfallswinkel bezeichnet, für die hellen Ringe die Beziehung

$$2D\cos\varphi = hl,$$

unter h eine ganze Zahl verstanden. Für die Mitte des Ringsystems gilt

$$2D = (n-b)\lambda,$$

wobei n wieder eine ganze Zahl, b ein echter Bruch ist. Ist r der gemessene Ringradius bei Benutzung eines Objektivs von der Brennweite F, so gilt

$$\operatorname{tg}\varphi = r/F, \quad \cos\varphi = 1 - r^2/2F^2,$$

und daher für den $k$ten Ring, wo $h = n-k$,

$$2D\left(1 - \frac{r_k^2}{2F^2}\right) = (n-k)\lambda,$$

oder

$$\frac{r_k^2}{F^2} = (k-b)\frac{\lambda}{D}.$$

Man kann sonach setzen

$$r_k^2 = \beta k - \alpha,$$

wobei $\alpha/\beta = b$.

Beobachtet man nun das Ringsystem erst ohne, dann mit, und zuletzt nochmals ohne Feld und berechnet jedesmal aus den gemessenen r_k die zugehörigen b, so läßt die Beziehung

$$\frac{2D\,\delta\lambda}{\lambda^2} = \delta b$$

aus einer beobachteten Änderung von b auf eine solche von λ zurückschließen.

Das vorhandene Perot-Fabry-Paar von Hilger-London gab D rund = 10 mm; hieraus folgt, daß bei einer Feststellung von $\delta b = 0{,}01$ das zugehörige $\delta\lambda/\lambda$ in der Mitte des sichtbaren Spektrums etwa $3 \cdot 10^{-7}$ oder 10^{-3} Å.-E. beträgt.

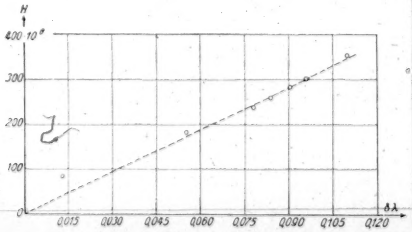
Der Aufbau der ganzen Apparatur war der jetzt vielfach benutzte. Hinter dem Kollimatorrohr eines großen Spektralapparates befanden sich zunächst die Perot-Fabry-Platten, dann erst wurde von den Strahlen das Prisma durchsetzt. An Stelle des Okulars war eine kleine photographische Kassette gebracht. Die Interferenzplatte hatte, vielleicht infolge von der Mitte zum Rande abnehmender Versilberungsdicke, etwas fokale Wirkung, was die Benutzung erschwerte.

Zur Beobachtung der Mittellinien der Tripletts wurde mit Hilfe eines vor den Spalt des Spektralapparates gestellten Nicols die p-Komponente

der von der Lichtquelle ausgesandten Strahlung isoliert.

Als Hauptfehlerquelle der Methode erwies sich die Temperaturempfindlichkeit der Perot-Fabry-Platten, die, trotz des von Hilger eingeführten Zwischenringes von geschmolzenem Quarz, außerordentlich groß ist und auch durch vollständiges Einpacken des Apparates (mit Ausnahme von Spalt und Kassette) sich nicht unschädlich machen ließ. Sie hat vor allem verhindert, die theoretische Genauigkeit völlig zu erreichen.

Zur Erprobung der Methode wandte ich dieselbe auf die gelbe Quecksilberlinie ($\lambda = 5790{,}6$) an, bei der bereits von P. Gmelin 1909 die bez. Verschiebung nachgewiesen worden ist[1]). Als Lichtquelle diente dabei eine Geißlerröhre der gewöhnlichen Form, die longitudinal die Polschuhe eines Dubois-Magneten durchsetzte.



Verschiebung der Quecksilberlinie $\lambda = 5790{,}6$ (mittlere Komponente) im Magnetfelde.

Die beistehende Figur, deren Abszisse durch die Verschiebungen gebildet ist, während die Ordinate die Quadrate der Feldstärken H gibt, stellt die erhaltenen Resultate dar; man sieht, daß die Proportionalität der Verschiebung mit H^2 sehr genau zum Ausdruck kommt. —

Die Beobachtungen mit den *He*-Röhren wurden in derselben Anordnung vorgenommen. Der Polabstand betrug 4 mm, die Feldstärke 21250 Gauß. Die gewonnenen Photogramme waren zumeist recht scharf, so daß die Ringdurchmesser sich bei wiederholten Einstellungen nur um wenige Hundertstel Millimeter abweichend fanden.

Nachstehend sind die erhaltenen Mittelwerte aus je sechs Messungen und die aus ihnen berechneten Werte b ohne und mit Feld (o. F. und m. F.) zusammengestellt. δb bezeichnet den Unterschied zwischen dem Wert m. F. und dem Mittel aus den beiden o. F.

1. $\lambda = 6678$ Å.-E.

o. F.	6,97	9,87	12,10	$b = 0{,}007$	
m. F.	7,01	9,88	12,10	$b = c{,}009$	
o. F.	7,00	9,87	12,10	$b = 0{,}005$,	$\delta b = 0{,}003$.

2. $\lambda = 5876$ Å.-E.

o. F.	8,93	11,04	12,85	$b = 0{,}14$	
m. F.	8,97	11,13	12,88	$b = 0{,}11$	
o. F.	8,91	11,13	12,84	$b = 0{,}13$,	$\delta b = 0{,}025$.

3. $\lambda = 5016$ Å.-E.

o. F.	9,12	10,98	12,50	$b = 0{,}76$	
m. F.	9,25	11,03	12,59	$b = 0{,}66$	
o. F.	9,33	11,08	12,64	$b = 0{,}61$,	$\delta b = 0{,}025$.

4. $\lambda = 4922$ Å.-E.

o. F.	7,21	9,37	11,10	$b = 0{,}54$	
m. F.	7,26	9,49	11,19	$b = 0{,}54$	
o. F.	7,51	9,60	11,35	$b = 0{,}45$,	$\delta b = 0{,}043$.

5. $\lambda = 4713$ Å.-E.

o. F.	9,29	10,99	12,43	$b = 0{,}52$	
m. F.	9,37	11,01	12,54	$b = 0{,}49$	
o. F.	9,50	11,13	12,58	$b = 0{,}35$,	$\delta b = 0{,}055$.

6. $\lambda = 4472$ Å.-E.

o. F.	10,34	11,82	13,14	$b = 0{,}75$	
m. F.	10,33	11,85	13,14	$b = 0{,}79$	
o. F.	10,34	11,85	13,18	$b = 0{,}79$,	$\delta b = 0{,}020$.

Der Eindruck dieser Zahlen, zusammen mit den Bemerkungen zu den obigen Formeln, geht offenbar dahin, daß eine Verschiebung, die einige Tausendstel Å.-E. übersteigt, bei keiner der untersuchten Linien wahrscheinlich erscheint.

Beiläufig habe ich noch einige Beobachtungen angestellt, um mit der Perot-Fabry-Platte die Größe der Zerlegungen der *He*-Linien und damit das ihnen entsprechende e/m zu bestimmen. Hierbei wurden mit dem Nicol die s-Komponenten isoliert und die Feldstärken gemessen, bei denen die Zerlegung zur 1., 2., 3. Koinzidenz der Ringsysteme führte. Die Beobachtung der Ringe geschah okular, die Messung der Feldstärken einerseits optisch mittels der Drehung der Polarisationsebene in einem Glaspräparat, außerdem nach der Induktionsmethode.

Die bez. drei Koinzidenzen, für welche b um 0,5, 1,0, 1,5 zunimmt, sind mit dem Quotienten e/m durch die Formel

$$\frac{e}{m} = \frac{2\pi c^2}{DH}\,\delta b$$

verbunden und führten bei den Linien

$\lambda = 668,\ 588,\ 502,\ 492,\ 492\ \mu\mu$

im Mittel zu den folgenden Resultaten:

1. $H = 4950$ $\quad \frac{e}{m} = 5{,}633 \cdot 10^{17}$
2. $= 9850$ $\quad = 5{,}662 \cdot 10^{17}$
3. $= 14750$ $\quad = 5{,}672 \cdot 10^{17}$,

woraus als Mittelwert folgt

$$\frac{e}{m} = 5{,}655 \cdot 10^{17}.$$

Göttingen, im August 1911.

(Eingegangen 23. Februar 1912.)

1) Ähnliche Beobachtungen sind seit Einlieferung dieser Notiz von Herrn Risco publiziert (diese Zeitschr. **13**, 137, 1912).

Beugungsgitter mit bestimmbarer Furchenform und anomaler Intensitätsverteilung. (Diffraction Gratings with controlled groove form and abnormal distribution of intensity.)

Von R. W. Wood.

Im Septemberheft des Jahrganges 1902 des Philosophical Magazine habe ich einen Bericht über ein auf Spiegelmetall geteiltes Beugungsgitter veröffentlicht, welches eine höchst merkwürdige Intensitätsverteilung der Energie in einigen unter den Spektren aufwies. Das kontinuierliche Spektrum einer weißen Lichtquelle war von hellen und dunklen Banden von zuweilen nicht mehr als 20 bis 30 Ångström-Einheiten Breite unterbrochen, die am deutlichsten hervortraten, wenn die Richtung des elektrischen Vektors auf der Furchenrichtung senkrecht stand, und verschwanden, wenn diese Richtungen einander parallel waren.

In der vorliegenden Arbeit will ich ein noch merkwürdigeres Gitter beschreiben, das im kontinuierlichen Spektrum einer weißen Lichtquelle eine helle Linie aufweist, die nach tatsächlicher Messung nur 3 Ångström-Einheiten breit ist, also so breit wie der halbe Abstand der *D*-Linien voneinander. Wenn der Einfallswinkel geändert wird, so ändert sich die Lage der hellen Linie im Spektrum, und, was besonders von Interesse ist, ihre Wellenlänge entspricht genau der Wellenlänge, die gerade unter streifendem Austritt im Spektrum vierter Ordnung das Gitter verläßt. Dies stimmt mit der Vermutung überein, die Lord Rayleigh[1]) zum Ausdruck gebracht hat, daß nämlich bei solchen Einfallswinkeln, bei denen Spektren höherer Ordnung gerade streifend austreten, Anomalien zu erwarten sind. Die in Rede stehende helle Linie erscheint im Spektrum erster Ordnung auf der Seite, die jener gegenüberliegt, auf welche das Gitter Licht konzentriert, und sie ist ungefähr so hell wie das kontinuierliche Spektrum, auf das sie projiziert erscheint, so daß die Helligkeit an der in Frage kommenden Stelle ungefähr doppelt so groß ist wie die des übrigen Spektrums. Bei Betrachtung des Bogenspektrums gleicht die Linie den hellen Linien, die zuweilen auf dem kontinuierlichen Spektrum des Kraters hervorblitzen.

Wie ich in meiner Arbeit über das Echelettegitter[2]) dargetan habe, kann man, wenn man ein Gitter in eine polierte Fläche aus einem weichen reinen Metall ritzt, statt in eine solche aus einer harten Legierung wie Spiegelmetall, die Gestalt der Furchen vollkommener mit jener der ritzenden Spitze in Einklang bringen, und überdies wird dabei letztere nicht rasch abgenutzt wie bei der Teilung in einer harten Legierung. Bei den Echelettegittern verwandte ich eine Fläche aus goldplattiertem Kupfer; diese lieferte so ausgezeichnete Ergebnisse, daß ich sogleich versuchte, eine für optische Gitter geeignete Oberfläche zu finden. Ich schlug auf elektrolytischem Wege einen ganz dünnen Silberüberzug auf eine Platte aus poliertem Spiegelmetall nieder und polierte diesen dann sehr sorgfältig. Es stellte sich heraus, daß er ausgezeichnete Dienste tat, und ich ritzte auf ihn mit der alten Rowlandschen Teilmaschine ein Versuchsgitter mit 14438 Linien auf ein *Inch*[1]). Dieses Gitter zeigte ein sehr dunkles Mittelbild und ein sehr helles Spektrum erster Ordnung. Ich erhielt auf dergestalt hergerichteten Platten auch Gitter, die Spektren lieferten, in denen gewisse Farben ganz fehlten; die dunklen Banden erinnerten dann sehr an jene dunklen Banden, die bei dem im Jahre 1902 beschriebenen merkwürdigen Gitter beobachtet wurden, nur daß sie viel breiter waren.

Herr Dr. Anderson, der die Teilmaschinen beaufsichtigte, teilte mir mit, daß er eine Diamantspitze gefunden hätte, die Gitter teilte, welche ähnliche Anomalien aufwiesen, wie ich sie in meiner früheren Arbeit beschrieben habe, und er teilte mir eine Anzahl Gitter auf einer dünnen Silberschicht, die auf eine Platte aus Spiegelmetall niedergeschlagen worden war. Die Linien wurden mit der sogenannten 20000er Maschine zu 10000 auf das *Inch*[1]) geteilt. Das Spektrum erster Ordnung auf der einen Seite ist sehr hell, während das auf der anderen Seite sehr schwach ist, und eben in diesem schwachen Spektrum finden sich die Anomalien. Dieses Gitter scheint von so guter Qualität zu sein, daß man aller Wahrscheinlichkeit nach ausgezeichnete optische Gitter von sehr großen Abmessungen auf diese Weise wird herstellen können. Wir können unser Metall je nach dem Spektralgebiet wählen, in dem wir arbeiten wollen. Beispielsweise würde für das Gebiet zwischen 5500 und 8000 A.-E. Gold weit besser sein, denn Gold reflektiert im Rot 90 v. H., während Spiegelmetall nur 65 v. H. reflektiert. Dieser Umstand ist beispielsweise bei der Untersuchung der Resonanzspektren des Jods, die nicht sehr hell sind und genau in dieses Gebiet hineinfallen, von einiger Bedeutung.

Gitter, die auf diese Weise hergestellt worden sind, müssen jedoch sehr sorgsam behandelt werden. Ich habe nämlich gefunden, daß das denkbar leichteste Reiben mit weichem Sämisch-

1) Phil. Mag., Juli 1907.
2) Diese Zeitschr. 11, 1109, 1165, 1910.

1) 1 *Inch* = 25,400 mm. (D. Übers.)

leder die Lichtverteilung in den Spektren in höchst merkwürdiger Weise verändert. Auf diese Weise ist es möglich, die Intensität des schwachen Spektrums erster Ordnung auf das Vier- bis Fünffache zu erhöhen und die dunklen Banden gänzlich zum Verschwinden zu bringen. Es ist recht interessant, daß man die Furchenform auf diese Weise „gestalten" kann, nachdem das Gitter geritzt worden ist, obschon ich bezweifle, ob man den Wirkungsgrad eines Gitters überhaupt auf diese Weise verbessern kann, da das Bestreben immer dahin zu gehen scheint, eine gleichförmigere Verteilung des Lichtes auf die Spektren zu erzielen, und dies ist gerade das, was wir nicht wollen. Diese „Gestaltung" der Furche hat sich indessen bei der Untersuchung der hellen und dunklen Banden insofern als wertvoll erwiesen, als man sie auf diese Weise hinsichtlich ihrer Intensität entwickeln und ihre Lage im Spektrum wechseln lassen kann.

Die vorliegende Untersuchung hat zwar die Frage nach der Ursache der merkwürdigen Anomalien nicht vollständig gelöst; aber wir haben doch viele Daten hinzugewonnen, und möglicherweise können uns die Ergebnisse einen Fingerzeig für die Abänderungen geben, die wir an der Theorie von Lord Rayleigh vornehmen müssen, damit sie das ganze Gebiet beherrscht.

Ich will nunmehr die mit einem der Gitter gemachten Beobachtungen im einzelnen beschreiben. Die Furchenform ist vermutlich ganz ähnlich der beim Echelettegitter angewandten: die eine Seite ist sehr steil, während die andere mit der ursprünglichen Oberfläche nur einen kleinen Winkel bildet. Diese Gestalt ist ähnlich jener des im Jahre 1902 beschriebenen Gitters, von dem ich damals einen Abdruck in Zelluloid gemacht habe, das mit einem Anilinfarbstoff tief gefärbt worden war; von jenem Abdruck habe ich mit einem Mikrotom Schnitte gemacht und diese unter dem Mikroskop untersucht. Das Gitter wurde auf dem Tische eines großen Spektrometers von Fueß montiert, das so angeordnet war, daß sich der Tisch mit dem Teilkreise zusammen drehte. Bei senkrechtem Einfall zeigte es eine schwarze Bande im Rot von ungefähr 30 Angström-Einheiten Breite, deren Mitte bei 6560 A.-E. lag, sowie eine 3 Angström-Einheiten breite Linie bei 6400 A.-E.

Fernrohr und Kollimator gelangten nicht zur Anwendung, sondern das Spektrum wurde unmittelbar mit dem Auge betrachtet. Die Lichtquelle war ein Nernstkörper, der in ungefähr 3 m Entfernung vom Gitter angeordnet war, und hinter dem unmittelbar eine sehr helle Neonröhre stand. Ein Nicolsches Prisma war vor der Lampe aufgestellt, da die Banden am schönsten im polarisierten Lichte (elektrischer Vektor senkrecht zu den Furchen) erschienen. Hinter der Neonröhre war eine Bogenlampe zur Erzeugung der sehr intensiven Beleuchtung aufgestellt, die erforderlich war, um die Wellenlänge des unter streifendem Austritt vom Gitter ausgehenden Lichtes experimentell zu bestimmen. Bei Betrachtung des Spektrums im Gitter konnte die dunkle Bande oder die helle Linie mit einer oder der anderen unter den zahlreichen hellen Neonlinien durch Änderung des Einfallswinkels zur Koinzidenz gebracht werden. Zur Kontrolle für dieses Verfahren zur Bestimmung der Lage der Banden wurde der Bogen entzündet und ein mit einer beleuchteten Wellenlängenskala ausgerüstetes Taschenspektroskop von Franz Schmidt & Haensch (Berlin) auf das im Gitter gesehene Spektrum gerichtet. Die dunkle Bande erschien dann in dem Spektrum, das man in dem kleinen Spektroskop erblickte, und ihre Wellenlänge konnte ohne weiteres abgelesen werden. Die Breite der hellen Bande wurde mit dem großen Spektrometer mit feststehendem Fernrohr und 2,5 m Kollimatorbrennweite durch Vergleichung mit den *D*-Linien bestimmt.

Was nun das Gitter angeht, das in der Weise montiert war, wie es Fig. 1 zeigt, so betrachtet man das schwache Spektrum erster Ordnung, in dem die Anomalien zu sehen sind, in der Richtung A. Das Spektrum erster Ordnung auf der anderen Seite (Richtung B) ist äußerst hell und wird durch die breiten sanft abfallenden Seiten der Furchen begünstigt. Die unter streifendem Austritt fortgehenden Spektren sind in der Richtung C sehr hell und in der Richtung D sehr schwach. Dies ist zu erwarten, denn die steilen schmalen Seiten der Furchen begünstigen die Richtung C. Der Teilkreis des Spektrometers wurde auf null eingestellt und das Gitter auf dem Tisch gedreht, bis der Einfall senkrecht war, was durch Reflexion des Bildes des geteilten Gebietes auf den Bogen zurück festgestellt wurde.

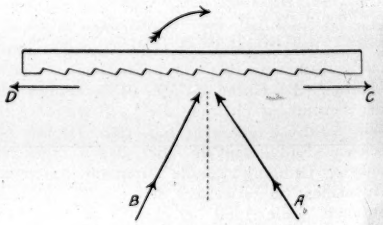


Fig. 1.

Das in der Richtung A gesehene Spektrum

wies eine dunkle Bande im Rot und eine sehr schwache, schmale, helle Bande im Orange auf. Frühere Versuche mit einem anderen Gitter hatten dargetan, daß ein leichtes Wischen der Oberfläche das Aussehen der Banden veränderte. Ich machte deshalb einen Versuch, sie bei diesem Gitter zu verbessern. Ganz leichtes Reiben mit einer Puderquaste aus Schwanendaunen erhöhte die Schwärze der dunklen Bande und verstärkte die Engigkeit und die Intensität der hellen Bande, die bei etwas weiterem Reiben alsbald zu einer Linie wurde. Nunmehr wurde der untere Rand des Gitters leicht mit Sämischleder gerieben. Durch diese Maßregel wurde jede Spur der hellen Linie verwischt und die dunkle Bande in das gelbgrüne Gebiet verschoben. Wenn ich durch Näherbringen der Lichtquelle bewirkte, daß das Spektrum die ganze Fläche des Gitters bedeckte, so sah ich, wie die dunkle Bande im Rot allmählich in das grüne Gebiet wanderte; dabei erschien die Bande gekrümmt, wie es Fig. 2 zeigt. In dieser Figur

Fig. 2.

ist die rechte untere Ecke der geteilten Fläche mit Sämischleder gerieben worden.

Nunmehr wurden die Beziehungen zwischen den Lagen der hellen Linie und der dunklen Bande und den Einfallswinkeln bestimmt. Der Teilkreis wurde so gedreht, daß das Gitter sich im Sinne des Uhrzeigers (siehe Fig. 1) um einen Winkel von 11° drehte. Die dunkle Bande bewegte sich vom Rot bis hinunter ins Grün, und vor ihr her ging die helle Linie, die bis zu einer Drehung um 9° deutlich blieb, aber bei 11° verschwand. Ihr Verschwinden mag darauf beruht haben, daß sie ins blaue Gebiet übergegangen ist, wo das Auge nicht so scharf zu sehen vermag wie in den helleren Gebieten. In der nachstehenden Tabelle sind die Lagen der Banden bei verschiedenen Einfallswinkeln angegeben. Die unter streifendem Austritt in der Richtung C fortgehenden Wellenlängen sind in der vierten Spalte angegeben.

Wie man aus dieser Tabelle ersehen wird, stimmt die Wellenlänge der hellen Linie in jedem Falle mit jener des Lichtes überein, welches das Gitter im Spektrum vierter Ordnung unter streifendem Austritt verläßt. Wenn man das Gitter im Sinne des Uhrzeigers dreht, so bewegen sich die beiden Banden gegen das Gebiet größerer Wellenlängen hin, und zwar die helle Linie ein wenig rascher, bis bei einem Winkel von 1°50′ auf der anderen Seite des Einfallslotes die helle Linie in die Mitte der dunklen Bande wandert und das Aussehen annimmt, wie es Fig. 3 zeigt. Dieses Eintreten der hellen Bande in die dunkle ist sehr interessant und dürfte ein wertvoller Finger-

Tabelle.

Einfallswinkel	Dunkle Bande	Helle Linie	Streifender Austritt
11°	5500 Å.-E.	—	5150 Å.-E.
9°	5950 „	5340 Å.-E.	5340 „
6° 20′	5900 „	5650 „	5650 „
4° 55′	6000 „	5800 „	5800 „
3° 55′	6100 „	5940 „	5940 „
2° 50′	6200 „	6030 „	6030 „
1° 30′	6400 „	6200 „	6200 „
0°	6560 „	6350 „	6350 „
1° 10′	6650 „	6520 „	6520 „
1° 50′	6600 „	6600 „	6600 „
2° 40′	6720 „	6720 „	— „

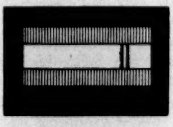


Fig. 3.

zeig für den Ursprung der Banden sein. Die Wellenlänge der dunklen Banden — bei manchen Gittern treten nämlich mehrere dunkle Banden auf — steht in keinerlei Zusammenhang mit jener irgendeiner der Farben, welche das Gitter unter streifendem Austritt verlassen, obgleich sie im allgemeinen solchen Wellenlängen zu entsprechen scheinen, die unter Winkeln gebeugt werden, die etwas größer sind als der Winkel streifenden Austritts, obgleich sie, mit anderen Worten, aus Störungen hervorzugehen scheinen, die von der steilen Seite der Furche ausgehen, und gegen die gegenüberliegende Seite reflektiert werden.

Es stellte sich heraus, daß gewisse Anomalien dann auftreten, wenn die Richtung des elektrischen Vektors der Furchenrichtung parallel ist. Wenn man beispielsweise das Nicol vor das Auge hält und unpolarisiertes Licht auf das Gitter fallen läßt, so erscheint die dunkle Bande im Orange (Einfallswinkel 5°), wenn die kurze Diagonale des Nicols horizontal ist, d. h. wenn der elektrische Vektor senkrecht zur Furchenrichtung ist. Wenn man jetzt das Nicol um einen rechten Winkel dreht, so verschwindet das gesamte rote Ende des Spektrums oberhalb der dunklen Bande; der Teil des Spektrums,

der in diesem Falle verschwindet, ist mindestens fünf- bis sechsmal so breit wie die dunkle Bande.

Ich untersuchte auch die Polarisation sämtlicher Spektren und des mittleren Bildes. Obschon ich bezweifle, daß diese Angaben von tatsächlichem Nutzen für die Entwicklung einer Theorie zur Erklärung der hellen und dunklen Banden sein werden, will ich sie hier dennoch mit aufnehmen, um den Bericht über die Untersuchungen so vollständig wie möglich zu gestalten.

Das Gitter wurde auf senkrechten Einfall eingestellt. Dadurch fiel die dunkle Bande auf die Wellenlänge 656 $\mu\mu$. Das einfallende Licht war unpolarisiert, und die Spektren wurden durch ein Nicol beobachtet. Im Spektrum erster Ordnung war alles Licht auf der roten Seite der dunklen Bande $\perp$ polarisiert, der Rest des Spektrums zeigte ein Überwiegen von $\parallel$ Polarisation. In den Spektren zweiter und dritter Ordnung auf derselben Seite war das rote Ende nahezu vollständig $\parallel$ polarisiert; der Rest zeigte ein Überwiegen von $\perp$ Polarisation. Das Spektrum vierter Ordnung war vollkommen $\parallel$ polarisiert.

Auf der anderen Seite des mittleren Bildes zeigte das sehr helle Spektrum erster Ordnung geringe oder gar keine Spuren einer Polarisation. Im Spektrum zweiter Ordnung war das Rot vollkommen $\perp$ polarisiert; im Spektrum dritter Ordnung war keine Polarisation vorhanden, und das Spektrum vierter Ordnung war ganz und gar $\perp$ polarisiert. Das mittlere Bild zeigte bei Untersuchung mit einem Spektroskop eine dunkle Bande bei 650 $\mu\mu$, und es ergab sich, daß sämtliche längeren Wellen $\perp$ polarisiert waren, wie in dem schwachen Spektrum erster Ordnung. Die Zeichen $\perp$ und $\parallel$ im vorstehenden bezeichnen die Richtung des elektrischen Vektors in bezug auf die Richtung der Furchen.

Es ist durchaus nicht unwichtig, festzustellen, was aus dem Licht wird, das im Spektrum fehlt. Wenn ein Spektrum eine dunkle Bande aufweist, so sollte man erwarten, daß irgendein anderes Spektrum an derselben Stelle eine helle Bande zeigt. Dies ist indessen nicht der Fall, und wir können daraus schließen, daß die fehlende Energie auf die übrigen Spektren verteilt ist, und daß der Betrag, den jedes einzelne Spektrum von ihr empfängt, zu gering ist, um bemerkbar zu sein.

Die vorliegende Arbeit enthält meines Erachtens genügend experimentelle Daten für eine gründliche Prüfung jeder Theorie, die man etwa zur Erklärung dieser merkwürdigen Anomalien entwickeln könnte. Es scheint klar zu sein, daß sie auf die Wirkung der scharfen Kanten zurückzuführen sind, und nicht auf die Wirkung des Furchengrundes, da sie ja durch das denkbar leichteste Reiben des Gitters mit weichem Sämischleder beeinflußt werden.

Die außerordentlich geringe Breite der hellen Linie (3 Å.-E.) erfordert ohne Zweifel die Mitwirkung einer großen Anzahl Linien, und es ist zu beachten, daß ihre Wellenlänge genau mit jener des Lichtes übereinstimmt, welches das Gitter an der Seite streift, gegen welche Licht von den steilen Furchenwänden reflektiert wird. Es ist bemerkenswert, daß die Oberkanten der Ränder von gebeugtem Licht von der richtigen Wellenlänge beleuchtet werden, obschon dieser Umstand allein nicht ausreicht, die geringe Breite der hellen Linie zu erklären. Die Verschiebung der dunklen Bande nach dem Gebiete kürzerer Wellenlängen hin, die durch leichtes Reiben der Oberfläche des Gitters herbeigeführt wird, dürfte sich als ein wichtiger Fingerzeig erweisen, ebenso wie das ungleich schnelle Vorrücken der hellen Linie und der dunklen Bande längs des Spektrums bei einer Drehung des Gitters.

Sollten irgendwelche weitere Versuche erforderlich sein, um eine etwa zu entwickelnde Theorie zu prüfen, so können sie ohne Schwierigkeit aufgeführt werden.

(Nach dem Manuskript aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 26. Januar 1912.)

Das magnetische Spektrum der β-Strahlen des Thoriums.

(Mit Tafel XIII.)

Von Otto v. Baeyer, Otto Hahn und Lise Meitner.

1. Die β-Strahlen des Mesothor 2 und seiner Zerfallsprodukte.

In einer früheren Mitteilung haben v. Baeyer und Hahn[1]) Aufnahmen des magnetischen Spektrums der β-Strahlen von Mesothor 2 publiziert. Damals wurde qualitativ festgestellt, daß das Mesothor 2 vier langsame β-Strahlen und ein verwaschenes breites Band schneller β-Strahlen liefert.

Durch eine von L. Meitner[2]) ausgearbeitete Methode gelang es nun, das Mesothor 2 auf sehr dünnen Drähten elektrolytisch abzuscheiden. Da auf diese Weise Drähte von hoher Aktivität hergestellt werden konnten, ließen sich die photographischen Aufnahmen wesentlich verbessern. Als Ausgangsmaterial für die elektrolytischen Abscheidungen diente ein starkes Mesothorpräparat, das etwa einen Tag vorher von

1) v. Baeyer u. Hahn, diese Zeitschr. 11, 488, 1910.
2) L. Meitner, diese Zeitschr. 12, 1094, 1911.

Radiothor befreit worden war. Bei der Elektrolyse scheidet sich an Silber als Kathode nur das Mesothorium 2 und ein Teil der geringen während des einen Tages nachgebildeten Radiothormenge ab.

Die Anordnung zur Aufnahme der magnetischen Spektren war genau dieselbe, wie die früher von uns[1]) beschriebene.

Das Magnetfeld zur Ablenkung der β-Strahlen hatte im allgemeinen eine Stärke von 138 Gauß.

Eine Aufnahme mit einem 0,1 mm dicken Draht, der mit Mesothor 2 von einer Aktivität, die 6 mg Radiumbromid entsprach (nach der γ-Strahlenmethode verglichen), bedeckt war, zeigt Fig. 1[2]); die Expositionsdauer betrug für diese Aufnahme eine halbe Stunde.

Man erkennt ohne weiteres neben dem starken α-Strahl in der Mitte fünf kräftige β-Strahlen. Gegenüber den früheren Photographien ist zu bemerken, daß der langsamste β-Strahl in einen Doppelstreifen aufgelöst ist, so daß statt der früheren vier jetzt fünf Streifen auftreten.

Die Ausmessung der Photographie ergab für die Geschwindigkeit dieser β-Strahlen folgende Werte (Lichtgeschwindigkeit = 1 gesetzt):

$$\begin{aligned} \beta &= 0{,}57 \\ &= 0{,}50 \\ &= 0{,}43 \\ &= 0{,}39 \\ &= 0{,}37 . \end{aligned}$$

Bei Aufnahmen mit einem stärkeren Feld ließen sich noch andere schwache β-Streifen nachweisen, z. B.

$$\begin{aligned} \beta &= 0{,}66 \\ &= 0{,}60 . \end{aligned}$$

Es ist wahrscheinlich, daß mit stärkeren Präparaten und bei stärkerer Auflösung noch weitere schwache β-Strahlen nachzuweisen sein werden.

Das Spektrum der schnelleren β-Strahlen des Mesothor 2 zeigt auch bei den verbesserten Versuchsbedingungen keine deutliche Diskontinuität. Es erscheint wieder ein breites verwaschenes Band, in dem allerdings auf der Originalphotographie Abstufungen in der Schwärzung zu erkennen sind. Eine quantitative Ausmessung der Intensitätsmaxima ist aber unmöglich. Diese Tatsache ist auffällig, besonders mit Rücksicht darauf, daß sich mit dem aktiven Niederschlag des Radiums, der ebenfalls elektrolytisch auf Drähten niedergeschlagen war, ein deutlich diskontinuierliches Spektrum im Gebiet der schnelleren β-Strahlen erzielen ließ. Es ist möglich, daß der Grund für diese Erscheinung darin liegt, daß das Mesothor im Gebiet der schnelleren β-Strahlen eine große Anzahl von Strahlen emittiert. Da die schnellen β-Strahlen, die von aktivierten Drähten ausgehen, durch sekundäre Einflüsse immer mehr oder weniger verwaschen sind, können nah benachbarte β-Strahlen bei der von uns benutzten Anordnung nicht mehr getrennt werden.

Das Mesothor 2 zerfällt bekanntlich mit einer Periode von 6,2 Stunden. Es müßte sich nun auf photographischem Wege dieser Zerfall nachweisen lassen und gleichzeitig die Nachbildung der anderen Elemente der Thoriumgruppe bemerkbar machen. Der nach der oben angegebenen Methode aktivierte Draht enthält geringe Mengen von Radiothor, zu dem das aus dem Mesothor 2 entstehende Radiothor hinzukommt. Hieraus bildet sich nun Thorium X, die Emanation und der aktive Niederschlag. Es ist daher zu erwarten, daß man das Auftreten der zu diesen nachgebildeten Produkten zugehörigen β-Strahlen auch photographisch nachweisen kann.

Um das zu prüfen, wurde mit demselben Draht, der zur Aufnahme 1 gedient hatte, eine zweite Aufnahme nach 24 Stunden gemacht, wobei die Expositionsdauer, der geringeren Aktivität entsprechend, länger gewählt wurde (Fig. 2). Hier ist ein neuer Streifen hinzugekommen, der nur dem nachgebildeten Thorium X zugeschrieben werden kann. Daß dies tatsächlich zutrifft, zeigt Fig. 3, bei der derselbe Draht etwa acht Tage nach der Herstellung 12 Stunden lang exponiert wurde. Diese lange Exposition war notwendig, weil das Radiothor und seine Zerfallsprodukte nur etwa 1 Proz. der Ausgangsaktivität besaßen. Die kräftigen β-Strahlen des Mesothor 2 sind verschwunden, dagegen ist der erwähnte Thorium-X-Streifen deutlich zu erkennen. Außerdem sieht man einen etwas weniger abgelenkten schwächeren Streifen des ThX, so daß also ThX zwei β-Strahlen emittiert von der Geschwindigkeit:

$$\begin{aligned} \beta_1 &= 0{,}51 \\ \beta_2 &= 0{,}47 . \end{aligned}$$

Ferner zeigt die Photographie einen noch weniger abgelenkten Streifen, der sich nach der Ausmessung als identisch mit dem schon früher beschriebenen Thorium-A-Streifen erwies[1]). Die anderen Streifen des aktiven Niederschlages sind zu schwach, um auf dieser Aufnahme wahrgenommen werden zu können. Dies hat außer in der geringen Aktivität des Präparates auch darin

1) v. Baeyer, Hahn u. Meitner, diese Zeitschr. 12, 273, 1911.

2) Die Figuren befinden sich auf Tafel XIII.

1) Die Bezeichnung der einzelnen Produkte des aktiven Niederschlages ist dieselbe wie in den früheren Arbeiten. Die von Rutherford wegen der neuentdeckten kurzlebigen Produkte vorgeschlagene veränderte Nomenklatur ist noch nicht berücksichtigt worden.

seinen Grund, daß die Thoriumemanation, die entsprechend der Nachbildung von Thorium X immer stärker entwickelt wird, die Photographie verschleiert.

Man kann also durch wiederholte Aufnahmen des magnetischen β-Strahl-Spektrums desselben Präparates den Zerfall des Mesothorium 2 und das Auftreten seiner Zerfallsprodukte systematisch verfolgen.

2. Die β-Strahlen des aktiven Niederschlages des Thoriums.

Das Spektrum der β-Strahlen des aktiven Niederschlages des Thoriums haben wir in einer früheren Arbeit[1]) bereits angegeben und so weit als möglich die Geschwindigkeit der Strahlen bestimmt. Über die Zuordnung der β-Strahlen zu den einzelnen Produkten des aktiven Niederschlages konnten wir keine bestimmten Angaben machen. Wir vermuteten damals, daß die vier langsamen β-Strahlen von 0,72, 0,63, 0,36, 0,29 Lichtgeschwindigkeit dem ThA angehören, während das über 0,72 Lichtgeschwindigkeit liegende Gebiet schneller β-Strahlen dem ThD zugewiesen wurde. Neuere elektroskopische Untersuchungen, die demnächst publiziert werden sollen, haben nun gezeigt, daß die schnelleren β-Strahlen nicht nur vom ThD, sondern auch vom $ThB + C$ (60 Minuten Halbwertszeit) emittiert werden.

Ferner ist es uns gelungen, durch die Herstellung sehr starker ThB-Präparate, die β-Strahlen von $ThB + C + D$ getrennt von denen des ThA photographisch aufzunehmen. Das ThB wurde aus starken Lösungen des aktiven Niederschlages nach der v. Lerchschen Methode auf Nickeldrähtchen niedergeschlagen.

Durch Vergleich der so erhaltenen Aufnahmen mit den früher aufgenommenen Spektren von $ThA + B + C + D$ läßt sich ohne weiteres erkennen, welche β-Strahlen dem ThA angehören.

Fig. 4 ist die Reproduktion einer früheren Aufnahme mit $ThA + B + C + D$ in einem Magnetfeld von 107,6 Gauß.

Fig. 5 zeigt die Aufnahme mit $ThB + C + D$ in einem Feld von gleicher Stärke.

Man erkennt, daß die beiden am stärksten abgelenkten β-Strahlen von 0,36 und 0,29 Lichtgeschwindigkeit nicht dem ThA angehören, so daß also dem ThA nur die beiden β-Strahlen von 0,72 und 0,63 Lichtgeschwindigkeit zuzuweisen sind. Die übrigen β-Strahlen verteilen sich auf $ThB + C + D$.

1) v. Baeyer, Hahn u. Meitner, l. c.

3. Zusammenfassung der bisher an den Zerfallsprodukten der Thoriumreihe gefundenen β-Strahlen.

Mesothor 2: Schnelle β-Strahlen über 0,7 Lichtgeschwindigkeit,

außerdem β = 0,66 | = 0,60 | schwach,

β = 0,57 | = 0,50 | = 0,43 | = 0,39 | = 0,37 | stark.

$Th\,X$: β = 0,51 schwach, = 0,47 stark.

$Th\,A$: β = 0,72 schwach, = 0,63 sehr stark.

$Th\,(B + C + D)$: Schnelle β-Strahlen über 0,72 Lichtgeschwindigkeit,

außerdem β = 0,36 schwach, = 0,29 stark.

Physikal. Institut | der Universität Berlin.
Chemisches Institut |

(Eingegangen 23. Februar 1912).

Über den Einfluß der Absorption im Inneren eines radioaktiven Präparates auf die ausgesendete Strahlung.

Von Hans Thirring.

Bei Gehaltsbestimmungen an radioaktiven Substanzen mittels γ-Strahlen wird die Absorption in der eigenen Schicht meist nicht in Rechnung gezogen; man trachtet vielmehr, ihre Wirkung durch geeignete experimentelle Anordnung aus den Resultaten zu eliminieren. Es ist daher von Interesse, einmal theoretisch zu untersuchen, welcher Bruchteil der Strahlungsmenge im Inneren des Präparates durch Absorption verloren geht. Zu diesem Zwecke soll folgendes Problem gelöst werden: Gegeben sei eine Kugel vom Radius a aus einer homogenen radioaktiven Substanz; die Absorption im Inneren soll vor sich gehen nach dem Gesetz: $i = i_0 e^{-\mu x}$, wobei i_0 die auffallende, i die durchgelassene Strahlungsmenge und x die Dicke der durchlaufenen Schicht bedeutet. Es ist zu bestimmen das Verhältnis v zwischen der tatsächlich ausgesendeten Strahlungsmenge und jener, die emittiert würde, falls keine Absorption in der eigenen Schicht stattfände. Von der Lösung dieser Aufgabe können wir erwarten, daß sie uns angenähert über die Größe des Korrekturgliedes orientiert, das wir an direkten Messungsresultaten anzubringen

hätten, um die Ladung zu bestimmen. Angenähert darum, weil die Präparate meist keine Kugelgestalt haben, und weil das Gesetz $i = i_0 e^{-\mu x}$ auch nur eine Annäherung für kompliziertere Beziehungen ist.

Es sei $d\tau$ ein Raumelement und $d\omega$ der Öffnungswinkel eines unendlich spitzen Kegels; wir bezeichnen dann mit

$$\varepsilon\, d\tau\, d\omega$$

die Strahlungsmenge, die vom Raumelement $d\tau$ in der Richtung dieses Elementarkegels ausgesendet wird. Die Gesamtstrahlung, die ein nichtabsorbierender Körper emittiert, ist dann:

$$I_0 = \int d\tau \int d\omega\, \varepsilon,$$

oder, wenn der Körper homogen ist,

$$I_0 = 4\pi\varepsilon V,$$

wobei V das Volumen bedeutet. Für die Kugel ist daher:

$$I_0 = \frac{16\pi^2 a^3}{3}\varepsilon.$$

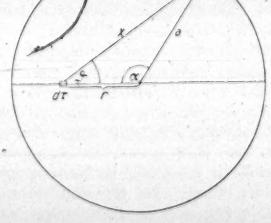
Dagegen ist die Gesamtstrahlung mit Rücksicht auf die Absorption:

$$I = \int d\tau \int d\omega\, \varepsilon\, e^{-\mu x}.$$

Wir wollen zunächst den Anteil eines einzelnen Raumelementes berechnen:

$$d\tau \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\vartheta\, d\vartheta\, \varepsilon\, e^{-\mu x}.$$

Wir wählen als ϑ-Achse (Figur) die Verbindungs-



linie des Elementes $d\tau$ mit dem Kugelzentrum und bezeichnen mit r seinen Abstand davon. Dann wird:

$$x = \sqrt{a^2 + r^2 - 2ar\cos\alpha},$$

und

$$\alpha = 180^0 - \vartheta - \arcsin\frac{r\sin\vartheta}{a}.$$

Die betrachtete Strahlungsmenge ist dann

$$d\tau\,\varepsilon \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\vartheta\, d\vartheta\, e^{-\mu\sqrt{a^2+r^2-2ar\cos\alpha}}$$
$$= 2\pi\varepsilon\, d\tau \int_0^{\pi} \sin\vartheta\, d\vartheta\, e^{-\mu\sqrt{a^2+r^2-2ar\cos\alpha}},$$

weil alles in bezug auf die Achse symmetrisch ist. Die gesamte Strahlungsmenge erhalten wir durch Integration über die Kugel, wobei zu bemerken ist, daß der letztgefundene Ausdruck nur mehr von r abhängt, weshalb man die im $\int d\tau$ vorkommenden Integrationen über φ und ϑ sofort ausführen kann.

Daher:

$$I = 8\pi^2\varepsilon \int_0^{a} r^2 dr \int_0^{\pi} \sin\vartheta\, d\vartheta\, e^{-\mu\sqrt{a^2+r^2-2ar\cos\alpha}}$$

und unser gesuchtes Verhältnis wird:

$$v = \frac{3}{2}\frac{1}{a^3}\int_0^{a} r^2 dr \int_0^{\pi} \sin\vartheta\, d\vartheta\, e^{-\mu\sqrt{a^2+r^2-2ar\cos\alpha}},$$

$$\alpha = 180^0 - \vartheta - \arcsin\frac{r\sin\vartheta}{a}.$$

Das Integral ist nur mechanisch auszuwerten; zu diesem Zwecke wurden numerische Werte eingeführt. Es wurde gesetzt

$$a = 2 \text{ cm} \quad \text{und} \quad \mu = 0{,}044 \text{ cm}^{-1}.$$

Dieser Wert für μ gilt für γ-Strahlen und Schichten von der scheinbaren Dichte $d = 1{,}3$.

Man erhält

$$v = 0{,}9375.$$

Es wird also bei einem Kugelradius von 2 cm 6,25 Proz. der Gesamtstrahlung im Inneren absorbiert.

Für kleinere Kugeln erhält man die zugehörigen Werte von v in erster Annäherung dadurch, daß man $1 - v$ proportional a setzt, weil man für kleine Werte von a die quadratischen Glieder in der Entwicklung der e-Potenz vernachlässigen kann. Bessere Annäherungen ergeben sich aus folgender Überlegung: wir denken uns die gesamte aktive Masse des Präparates in den Mittelpunkt konzentriert und die übrige Kugel von absorbierender, aber nicht emittierender Masse erfüllt. Die Gesamtstrahlung wird dann natürlich geringer sein; es läßt sich aber der Radius a' angeben, auf den a reduziert werden muß, damit wieder dieselbe Strahlungsmenge ausgesandt wird, wie bei der gleichmäßigen Ausbreitung der emittierenden Substanz über die Kugel. Denn es muß sein:

$$e^{-0{,}044\,a'} = v(a),$$

also $a' = 1{,}465$ cm für $a = 2$ cm.

Man kann sich durch eine leichte Überlegung davon überzeugen, daß das Verhältnis $a' : a$ für kleine a in noch größerer Annäherung konstant ist als $(v - 1) : a$. Wir setzen also a' proportional a und können dann mit Hilfe der letzten Gleichung v berechnen. Es ergibt sich:

a	a'	v
2 cm	1,465 cm	0,9375
1 „	0,732 „	0,9683
0,5 „	0,366 „	0,9840
0,1 „	0,073 „	0,9968

Wien, 4. März 1912.

(Eingegangen 9. März 1912.)

Mitteilungen aus dem physikalischen Institut der Universität Pisa. (Direktor A. Battelli.)

Nr. 42[1]: Funken bei niedrigem Potential. (Scintille a basso potenziale.)

Von A. Occhialini.

1. Zweck der Arbeit.

Zu wiederholten Malen habe ich mich mit der Anfangsperiode des Lichtbogens beschäftigt und dabei eine Anordnung benutzt, die mir gestattete, die Zündung zwischen zwei getrennt gehaltenen Elektroden hervorzurufen[2]). Im Laufe dieser Untersuchungen habe ich Gelegenheit gehabt, Tatsachen zu beobachten, die meiner Ansicht nach die Identität des Anfangsvorganges beim Bogen mit dem des Funkens beweisen. Neben dem sehr deutlichen explosiven Charakter, der sich aus dem Augenschein als dem einen wie dem andern Phänomen gemeinsam ergibt, will ich erwähnen, daß sich dem Magnetfelde gegenüber der Lichtbogen in der Anfangsperiode wie ein Funken verhält[3]), und daß das Spektrum des Lichtbogens zwischen Kohlen im Augenblicke der Zündung seiner ganzen Länge nach ein Linienspektrum ist wie das des Funkens, während das Spektrum des bereits im Gange befindlichen Bogens ein Bandenspektrum ist[4]).

Indessen war es mir bisher noch nicht geglückt, eine vollkommene Übereinstimmung zwischen den beiden Phänomenen zu finden; der Grad der Lichterregung blieb im Funken viel höher als im Bogen, da es mir nicht möglich war, an letzterem die charakteristischen Linien des ersteren zu beobachten. Und ohne diesen Beweis konnte man wohl von einer mehr oder minder vollständigen qualitativen Ähnlichkeit zwischen dem Funken und dem Anfangsphänomen des Bogens sprechen, aber man konnte nicht mit Strenge behaupten, daß der Lichtbogen mit einem reinen und einfachen Funken beginnt, der mit jenem identisch ist, wie ihn eine Elektrisiermaschine liefern kann.

Ich beabsichtige nunmehr, die strenge Gültigkeit dieser letzten Behauptung zu beweisen, und zu zeigen, daß sämtliche Phänomene, die man am Funken beobachten kann, auch zu Anfang am Bogen beobachtet werden können, nämlich:

1. daß bei Anwendung einer geeigneten Kapazität im Nebenschluß zum Bogen zu Anfang in diesem die Linien hoher Erregung erscheinen, die dem Kondensatorfunken eigentümlich sind;

2. daß die Linien, die man im bereits in Gang befindlichen Bogen und nicht im Funken findet, in der Anfangsperiode des Bogens nicht auftreten;

3. daß man die Linien hoher Erregung mit Hilfe einer in den Kondensatorkreis eingeschalteten Selbstinduktion schwächen oder gar unterdrücken kann;

4. daß zu Anfang in einem mit einer Kapazität gezündeten Bogen die Luftlinien erscheinen, die man nur in dem durch die Entladung eines Kondensators ohne Selbstinduktion erzeugten Funken findet.

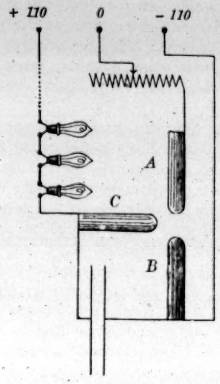
Um dies zu erreichen, habe ich eine Anordnung ersonnen, die mir gestattet, das Bogenphänomen auf seine Anfangsperiode zu beschränken und den weiteren Verlauf, der den in Gang befindlichen Bogen darstellt, zu unterdrücken. Auf diese Weise habe ich mit einer Potentialdifferenz an den Elektroden, die wenig höher war als etwa hundert Volt, Reihen von Entladungen erhalten, die richtige und eigentliche Funken sind.

2. Versuchsanordnung.

Die Figur stellt das System dar, das ich zur Herstellung des Lichtbogens zwischen getrennten Elektroden benutzt habe. Von den drei Elektroden A, B, C sind zwei, A und B, aus Kohle; diese sind mit dem Minus- und dem Nulleiter eines Dreileiter-Straßennetzes von 110 Volt verbunden; die dritte Elektrode, C, ist aus Metall und ist mit dem Plusleiter verbunden. Zwischen B und C ist eine Kapazität eingeschaltet.

Wenn der Hilfsbogen AB erregt und die Elektrode C in geeignete Entfernung gebracht ist, tritt an dieser die Kondensatorentladung kurz und heftig auf, und ihr folgt unter gewöhnlichen Verhältnissen der Lichtbogen zwischen B und C. Damit aber ein Lichtbogen sich erhält, darf bekanntlich der Widerstand im Stromkreise nicht größer sein als ein gewisser Grenzwert, der durch die in diesem Stromkreise wirksame EMK., die Länge des Bogens und die Natur der Elektroden bestimmt ist. Wenn man daher verhindern will, daß der Bogen sich einstellt, oder wenn man das Phänomen auf die Kondensatorentladung beschränken will, so

1) Nr. 41: diese Zeitschr. **9**, 671, 1908.
2) N. Cim. **18**, 63, 1909.
3) N. Cim. **18**, 76, 1909.
4) N. Cim. **19**, 311, 1910.



braucht man nur zwischen C und die Straßenleitung einen großen Widerstand einzuschalten.

Ich habe in diesen Stromzweig eine Reihe von einigen Glühlampen eingeschaltet und habe festgestellt, daß der Bogen zwischen B und C einsetzt, aber nicht bestehen bleibt.

3. Funken bei niedrigem Potential.

Auf diese Weise erhält man Entladungen, die sich in plötzlichen kurzen Schlägen zeigen, welche mit verschiedener Geschwindigkeit aufeinander folgen. Wenn die Elektrode C weit vom Bogen $A\,B$ entfernt ist, sind die Schläge ziemlich heftig, aber selten. Nähert man C dem Hilfsbogen, so gehen die Entladungen mit geringerer Intensität über, aber schneller. Unter geeigneten Verhältnissen folgen sich die Entladungen so schnell, daß ein musikalischer Ton entsteht, dessen Höhe sich mit der Verschiebung der Elektrode C und mit der Länge des Hilfsbogens ändert. Man braucht nur in den Kondensatorkreis einige wenige Windungen einer Selbstinduktion einzuschalten, um der Entladung jeden lauten Schall zu nehmen und sie matt und weich wie einen Hauch zu machen.

Bei jeder Entladung geht von der Elektrode C ein feiner Lichtstreif aus, der sich zuweilen an eine der Elektroden des Hilfsbogens anzuheften scheint, zuweilen in den Bogen selbst eindringt und sich dort verliert.

Kurzum, man findet bei dieser Anordnung alle Eigentümlichkeiten des Funkens wieder, den man mit einem Kondensator erhält, der von einer Elektrisiermaschine geladen wird, obgleich die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden wenig über 100 Volt beträgt.

Übrigens ist das System, das ich ausgeführt habe, von der Elektrisiermaschine nicht wesentlich verschieden. Bei letzterer hat man eine langsame Aufladung eines Kondensators längs eines Stromkreises von geringer Stärke und eine plötzliche Entladung, sobald das Durchbruchspotential zwischen den Elektroden erreicht ist. In dem oben beschriebenen System hat man ebenfalls eine Aufladung eines Kondensators durch einen Stromkreis von großem Widerstande (und daher von geringer Stärke); nur sind in diesem Falle zur Erreichung des Durchbruchspotentials zwischen den Elektroden nicht Tausende von Volt bei dem bescheidensten Funken erforderlich, sondern es genügen die gewöhnlich zur Beleuchtung angewandten Spannungen.

4. Spektroskopische Beobachtung.

Es bleibt nunmehr das Spektrum dieser Funken bei niedrigem Potential zu untersuchen. Die spektroskopische Beobachtung habe ich folgendermaßen ausgeführt: Mittels eines Objektivs entwarf ich auf den Spalt eines Spektroskops das Bild des Entladungsgebietes vor der metallischen Elektrode C. Diese wurde für gewöhnlich horizontal gehalten, und die Beobachtung erfolgte somit unter den günstigsten Bedingungen, da durch den Spalt kein anderes Licht drang als das von dem Funken bei niedrigem Potential ausgesandte, das ich analysieren wollte. Wenn es sich dagegen darum handelte, Quecksilber als Elektrode zu benutzen, mußte die Elektrode C vertikal angeordnet werden, und die Kohlen A und B mußten oben liegen; dabei mußte dann im Spektroskop etwas Licht vom Hauptbogen in den Kauf genommen werden, das übrigens keine große Störung ergab und durch geeignete Abblendung vermindert werden konnte. In diesem Falle war das Quecksilber in einem Glasröhrchen enthalten, das zum Teil in das obere Ende der Elektrode C eingelassen wurde, so daß die freie Oberfläche des Quecksilbers etwas unterhalb des Hilfsbogens stand. Die übrigen untersuchten Metalle, nämlich Magnesium, Kadmium, Blei und Aluminium, waren in Gestalt von Zylindern mit ungefähr 5 mm Durchmesser und 20 mm Höhe hergestellt und konnten in ein Loch eingelassen werden, das in geeigneter Weise am Ende einer Kupferstange angebracht war, welche die Stelle der Elektrode C in der Figur einnahm.

5. Funkenlinien und Luftlinien.

Mit der oben beschriebenen spektroskopischen Anordnung kann man leicht in den Funken bei niedrigem Potential sämtliche Funkenlinien beobachten, die dem Metall, aus dem die Elektrode C besteht, eigentümlich sind, sowie ferner

viele Luftlinien. Schaltet man in den Kondensatorkreis eine passende Selbstinduktion ein, so werden alle diese Linien schwächer oder verschwinden.

Ich habe auch gefunden, daß die Bogenlinien des Quecksilbers und des Bleies im Spektrum der Funken bei niedrigem Potential vollkommen fehlen.

Somit erscheint mir der Beweis für die Intensität dieser Entladungen mit jenen, die man bei den hohen Potentialen der Induktorien oder der Elektrisiermaschine erhält, vollkommen erbracht.

Damit das Spektrum der Funken bei niedrigem Potential die Funkenlinie enthalte, genügt es nicht, daß die Selbstinduktion im Kondensatorkreis klein ist; vielmehr muß auch die Kapazität des Kondensators selbst einen gewissen Wert übersteigen, der sich wiederum mit der Natur der Linien ändert.

Beispielsweise habe ich gefunden, daß für die Magnesiumlinie 4481 Å.-E. 5 Mf. genügen, daß für die Kadmiumlinien 12 Mf. erforderlich sind, während die Quecksilberlinien noch bei 30 Mf. schwach bleiben. Wir können demnach schließen, daß die Funkenlinien nur dann erscheinen, wenn eine genügend große Kapazität im Nebenschlusse zu den Elektroden liegt.

6. Schlußfolgerungen.

Ich bemerke, daß der Prozeß, mit dem der Lichtbogen einsetzt, nicht von dem verschieden sein kann, den ich als Funken bei niedrigem Potential bezeichnet habe, da man die beiden Phänomene auf identische Weise erhält.

Zur bequemen Beobachtung und Vergleichung wollte ich die Anfangsphase des Bogens isolieren, indem ich seine Dauer so kurz machte wie die eines gewöhnlichen Funkens. Dazu war nun die Einführung einer Kapazität im Nebenschluß zu den Elektroden erforderlich, während das Erfordernis, daß die Lichterregung ebenso stark sein sollte, wie bei den gewöhnlichen Entladungen mit Leidener Flaschen, verlangte, daß diese Kapazität einen gewissen Grenzwert übersteigt.

Damit führt man aber in das Phänomen nichts wesentlich Neues ein.

Sowohl mit als ohne Kondensator setzt der Lichtbogen mit einem Vorgang ein, bei dem ein Strom von einer gewissen mittleren Stärke gebraucht wird. Ohne Kondensator wird der Strom weniger stark, die Heftigkeit des Durchbruchs geringer, die Lichterregung schwächer sein als mit Kondensator: der Unterschied ist also ein gradueller und weiter nichts.

Wir können somit schließen, daß der Anfangsprozeß des Lichtbogens ein Funken ist; unter gewöhnlichen Verhältnissen wird dieser Funken schwach sein wie der Entladungsfunken einer Elektrisiermaschine ohne an die Elektroden angelegte Kapazität; hingegen wird er stark sein wie der Funken einer Batterie, wenn man von den Elektroden eine hinreichend große Kapazität abzweigt.

Die vorstehenden Untersuchungen gestatten, die Emission eines Funkenspektrums seitens der Lichtbögen zu erklären, die mittels des Duddell-Systems rasch unterbrochen werden. Wenn man nämlich bedenkt, daß diese Unterbrechungen erfolgen, während eine Kapazität im Nebenschluß zu den Elektroden liegt, so wird man, wie ich glaube, keine Schwierigkeit darin finden, anzunehmen, daß dieses Spektrum einfach von den Funken bei niedrigem Potential herrührt, die in einen so entstandenen Bogen übergehen, oder daß es einem Prozeß zuzuschreiben ist, der sich unter gewissen Verhältnissen jenem des Bogens überlagert, diesem aber nicht angehört.

Was schließlich die Methode anlangt, so bemerke ich, daß sie eine Entladung zu erzielen gestattet, welche die charakteristischen Züge des Funkens, und vor allen Dingen dessen Bau, hat. Sie verwendet jedoch kleine EMK. und wird daher bei der Erforschung des Mechanismus des Funkens mit Vorteil die gewöhnlichen Methoden ersetzen können, gerade wie bei der Erforschung der Schwerkraft der Fall längs einer schiefen Ebene mit Vorteil den freien Fall ersetzt hat.

Pisa, im September 1911.

(Nach handschriftlich geändertem Korrekturbogen von Nuovo Cimento aus dem Italienischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 13. Februar 1912.)

Über Strömungsströme in Glaskapillaren.

Von E. Oettinger.

Die Theorie der Strömungsströme ist von Helmholtz[1]) und Lamb[2]), und zwar speziell für den Fall, daß Flüssigkeit durch eine Kapillare mit kreisförmigem oder elliptischem Querschnitt strömt, gegeben worden und wurde dann von Smoluchowski[3]) auch auf andere Fälle, z. B. das Strömen von Flüssigkeiten durch poröse Tondiaphragmen u. a. m., erweitert. Beiden Theorien liegt nun im wesentlichen die folgende Auffassung des ganzen Vorganges zugrunde: Die Grenze zwischen Flüssigkeit und fester Wand ist ja, wie wohl allgemein angenommen, der Sitz einer elektrischen Doppelschicht. Durch den Strömungsvorgang werden nun auch die-

1) Wied. Ann. **7**, 337, 1879.
2) Phil. Mag. (5) **26**, 52, 1898.
3) Krak. Anzeiger 1903, S. 182.

jenigen Flüssigkeitsteilchen, die die Doppelschicht bilden, aus ihrer ursprünglichen Lage wegbewegt, und es werden dadurch an den beiden Enden der festen Wand Ladungen frei, die sich nun — genügende Leitfähigkeit der Flüssigkeit vorausgesetzt — durch ihr Inneres ausgleichen und damit im Innern der Flüssigkeit einen sogen. Strömungsstrom erzeugen. Helmholtz nimmt nun die die Doppelschicht in der Flüssigkeit bildenden Ladungen als räumlich verteilt an, während Lamb als ihren Sitz nur die allerletzte Flüssigkeitsschicht ansieht, d. h. die Doppelschicht als einen kleinen Kondensator mit flächenhaft elektrischen Belegungen, deren Abstand voneinander gleich der Entfernung zweier Moleküle voneinander ist, betrachtet. Infolgedessen ist Lamb auch gezwungen, ein Gleiten der Flüssigkeit an der festen Wand anzunehmen, während Helmholtz davon absehen kann. Für die langsamen Strömungen durch Kapillaren, d. h. etwa für den Gültigkeitsbereich des Poiseuilleschen Gesetzes, führen nun beide Theorien zu nahezu denselben Formeln für die Strömungsströme. Die Helmholtzsche Theorie ergibt nämlich, wenn wir mit E die Potentialdifferenz an zwei Stellen der Kapillare, mit P die zugehörige Druckdifferenz, mit η die innere Reibung und mit $\varkappa$ die Leitfähigkeit der Flüssigkeit bezeichnen,

$$E = \frac{P}{4\pi\eta\varkappa}(\Phi_i - \Phi_a),$$

wo $\Phi_i - \Phi_a$ die Potentialdifferenz an der Grenze von fester Wand und Flüssigkeit mißt, und das Moment der elektrischen Doppelschicht genannt wird. In derselben Bezeichnung schreibt sich die Lambsche Formel:

$$E = \frac{P}{4\pi\eta\varkappa}(\Phi_i - \Phi_a)\frac{l}{d},$$

wo nun l das Verhältnis der inneren Reibung zur Gleitung und d die Dicke der Doppelschicht bedeutet, also nach dem eben Gesagten etwa von der Größenordnung 10^{-8} cm ist. Man sieht, daß sich die letztere Formel nur dadurch von der ersten unterscheidet, daß an Stelle von $\Phi_i - \Phi_a$ der Ausdruck $(\Phi_i - \Phi_a)\frac{l}{d}$ tritt, während die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft des Strömungsstromes von Druck, Reibung und Leitfähigkeit nach beiden Theorien dieselbe sein muß. Demgemäß könnte auch eine Entscheidung zwischen diesen beiden Theorien nur möglich sein, falls es gelingen sollte, das Moment der Doppelschicht zwischen Flüssigkeit und Kapillarenwand durch eine andere, unabhängige Methode zu bestimmen, was bis jetzt noch nicht möglich ist. Wir brauchen daher in unseren weiteren Erörterungen uns immer nur der Helmholtzschen Theorie zu bedienen.

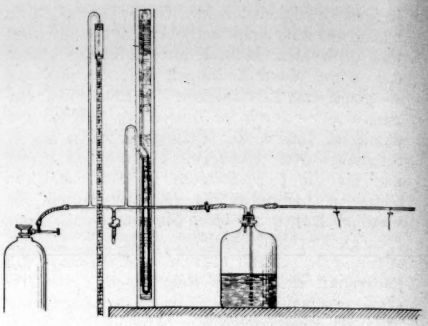
Die Helmholtzsche Theorie ist nun durch mannigfache Experimentaluntersuchungen bestätigt, so z. B. durch die Untersuchungen von Quincke[1]), Zöllner[2]), Edlund[3]), Haga[4]), Clark[5]), Dorn[6]), Saxen[7]). Besonders die Dornschen Untersuchungen bestätigen sie in ausgezeichneter Weise. Die vorliegenden Experimente erstrecken sich meist auf die Abhängigkeit der gemessenen Potentialdifferenz von Druck und Leitfähigkeit, sowie auf Berechnung der Potentialdifferenz $\Phi_i - \Phi_a$, die im übrigen als konstant vorausgesetzt wird. Hingegen blieb der Einfluß der inneren Reibung ununtersucht, auch war die eingehendere Begründung der angenommenen Konstanz, sowie die Diskussion des $\Phi_i - \Phi_a$ und Vergleichung mit anderen elektrochemischen Tatsachen bisher nicht möglich. Auf eine Anregung von Herrn Prof. Haber hin wurde nun dieser erste Punkt von mir, der zweite, zu dem elektrochemische Arbeiten von Haber einen neuen Zugang eröffneten, von A. T. Cameron und mir[8]) gemeinsam untersucht. Es sei über die dabei erhaltenen Resultate hier kurz berichtet.

Versuchsanordnung. Die Versuchsanordnung, deren wir uns bedienten, ist bereits von Cameron und mir[8]) ausführlich beschrieben worden und sei hier nur kurz wiederholt. Sie weicht in einigen Punkten von den früher angewandten ab, und scheint uns leichter herstellbar und bequemer in der Handhabung zu sein. Sie besteht im wesentlichen aus vier Teilen, einem Instrument zur Bestimmung der Potentialdifferenzen, einer Glaskapillare, die die Elektroden enthält, einem starken Glasgefäß mit der Flüssigkeit, mit der beobachtet wird, und einem Apparat, um den Druck während des Strömungsvorgangs konstant zu erhalten.

Zur Messung der Potentialdifferenzen diente ein Quadrantelektrometer, und zwar wurde sowohl ein Thomsonsches mit Bifilaraufhängung wie eins mit einem dünnen Platindraht und Dolezalekscher Nadel verwandt. Die angewandten Kapillaren wurden mittels eines Quecksilberfadens kalibriert und so ausgewählt, daß sie einen möglichst gleichen Querschnitt zeigten. Als Elektroden wurden verschiedene Formen ausprobiert. Am geeignetsten erwiesen sich schließlich einfach eingeschmolzene dünne Platindrähte. Das Gefäß, das die Beobachtungsflüssigkeit enthielt, war eine Fünfliterflasche aus gutem

1) Pogg. Ann. **107**, 1, 1859; **108**, 33, 1860.
2) Pogg. Ann. **148**, 640, 1873.
3) Wied. Ann. **1**, 161, 1877; **9**, 95, 1880.
4) Wied. Ann. **2**, 326, 1877.
5) Wied. Ann. **2**, 336, 1877.
6) Wied. Ann. **5**, 20, 1878; **9**, 513, 1880; **10**, 71, 1880.
7) Wied. Ann. **47**, 46, 1892.
8) Phil. Mag. (6) **18**, 586, 1909.

Jenenser Glas, die durch einen doppelt durchbohrten, durch eine einfache feste Messingklammer gehaltenen Gummipfropfen verschlossen war. Ein kurzes Glasrohr, das nur dicht bis unter den Pfropfen in die Flasche hineinragte, verband dieselbe mit dem Druckapparat. Ein zweites weiteres Rohr, das bis auf den Boden der Flasche reichte, war durch ein kurzes Stück Druckschlauch mit der Kapillarröhre verbunden. Die Kapillare wurde immer horizontal gestellt. Diese Anordnung erwies sich als vorteilhafter als die von Haga (l. c.) angewandte, bei der, wie wir vermuten, eine Art Wasserfallelektrizität oder der ähnliche von Elster[1]) beobachtete Effekt die Resultate beeinflußte. (Näheres vgl. unsere gemeinsame oben zitierte Arbeit.) Zur Vermeidung dieser Fehlerquelle stellte es sich auch bei unseren Versuchen als unbedingt notwendig heraus, die aus der Kapillare ausfließende Flüssigkeit erst dann aufzufangen, wenn der austretende Wasserstrahl sich bereits in Tröpfchen aufgelöst hatte. Der wichtigste Teil unserer Anordnung war der Druckapparat. Derselbe bestand aus einer gewöhnlichen Druckbombe mit komprimierter, von Kohlensäure freier Luft von etwa 100 Atmosphären Druck. Die Regulierung erfolgte mittels eines Le-Rossignol-Ventils[2]), das eine sehr genaue Druckregulierung gestattet und selbst bei so geringem Ausströmen des Gases einen nahezu konstanten Druck gibt, wie dies ja für die Experimente nötig war. Zwischen dem Ventil und der Fünfliterflasche war noch ein offenes Quecksilbermanometer angebracht, an dem man Drucke bis zu $1^1/_2$ Atmosphären ablesen konnte, sowie ein einfaches Sicherheitsventil, das aus einem unter Quecksilber tauchenden Glasrohr und einem Abzugsrohr, das mit der Druckröhre verbunden war, bestand. Die folgende Figur gibt ein Bild des angewandten Apparates.



Die hauptsächlichsten Fehlerquellen. Die hauptsächlichsten Fehlerquellen, die bei dieser Anordnung in Betracht kommen, sind folgende drei: 1. wird durch die Einführung der Elektroden in die Kapillare die regelmäßige, laminare Strömung gestört, sowohl durch die Elektroden selbst, als auch durch die ganz unvermeidliche Verzerrung des Kapillarenquerschnittes, die beim Einschmelzen der Platindrähte in die Kapillare entsteht. Man wird also, sowohl wenn man den Elektrodenabstand von Einschmelz- zu Einschmelzstelle, als auch wenn man ihn vom Ende der ersten bis zum Anfang der zweiten Einschnürung mißt, einen Fehler machen, dessen Größe man so ohne weiteres nicht abschätzen kann. Die zweite Schwierigkeit entsteht durch den, auch schon von Clark und Dorn beobachteten Umstand, daß die Effekte nicht unabhängig von der Zeit sind. Der Grad dieser Abhängigkeit scheint ziemlich stark von der angewandten Reinigungsmethode abzuhängen. Am besten erwies sich als Reinigungsmethode gründlichstes Durchspülen mit Kaliumbichromatlösung. Die dritte Unsicherheit kommt schließlich durch die Berechnung des zwischen den Elektroden wirkenden Druckgefälles hinein. Durch die Ablesung am Manometer kennen wir nämlich den angewandten Gesamtdruck. Dieser wird aber nicht ganz in der Kapillare verbraucht, da ja bei den in den Experimenten angewandten Überdrucken von $^1/_2$ Atmosphäre aus der Kapillare nicht einzelne Tropfen, sondern ein zusammenhängender Strahl austritt, der seinerseits doch Energie mit sich führt, die einem bestimmten Druckgefälle entspricht. In der Röhre ist also die tatsächliche Druckdifferenz zwischen den Elektroden geringer als die Druckdifferenz, die sich aus der Länge der Röhre, dem Abstand der Elektroden und dem am Manometer abgelesenen Drucke berechnen läßt. Dazu kommt noch, daß auch die sich beim Eintritt in die Kapillare, sowie an den Einschmelzstellen sich unvermeidlich ausbildenden Wirbel einen gewissen Druck verbrauchen. Da man nicht imstande ist, den Betrag aller dieser Druckverluste irgendwie angenähert abzuschätzen, so wurden sie bei der Berechnung des zwischen den Elektroden wirkenden Druckes völlig außer acht gelassen.

Um nun ein Bild davon zu geben, wie weit unsere Anordnung zuverlässige Resultate ergibt, seien hier einige Meßreihen wiedergegeben, die Herr Cameron und ich bei der Nachprüfung der Proportionalität von elektromotorischer Kraft E und Druck P bei konstanter innerer Reibung, Leitfähigkeit und Potential der Doppelschicht erhalten haben. Diese Proportionalität ist in

1) Wied. Ann. **67**, 553, 1899.
2) Chem. Zeit., No. 69, 1908.

allen Untersuchungen sehr gut bestätigt worden. Wir operierten mit gewöhnlichem destillierten Wasser, oder besser, da dieses durch Stehen an der Luft seine Leitfähigkeit leicht ein wenig ändert, mit sehr stark verdünnter, etwa $^1/_{3000}$ normalen KCl-Lösung. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

Zeit	A mm	P mm	E Volt	$\frac{E}{P}$
10,34	368,1	189,5	0,288	$1{,}518\times10^{-3}$
41	368,5	186,1	0,282	1,514
47	360,5	185,6	0,286	1,544
50	707,9	364,6	0,422	1,158
52	707,5	364,2	0,428	1,176
55	203,0	104,5	0,144	1,377
58	208,6	107,4	0,159	1,478
59	360,4	185,6	0,270	1,458
11,01	366,1	188,5	0,279	1,480
11	412,1	212,2	0,316	1,490
16	422,4	217,4	0,327	1,504
18	178,7	92,0	0,157	1,703
19	172,1	88,6	0,154	1,737
21	609,8	314,0	0,471	1,500
24	602,1	310,0	0,456	1,471
26	472,2	243,1	0,352	1,448
28	463,3	238,5	0,347	1,454
38	397,8	204,8	0,300	1,464
39	326,6	204,2	0,297	1,452

In der Tabelle bedeutet A den am Manometer abgelesenen Druck, P die Druckdifferenz, die zwischen den Elektroden besteht, und die sich nach dem oben Gesagten aus A leicht berechnet:

$$P = A \cdot \frac{l_2}{l_1},$$

wenn l_1 die Länge der Kapillare, l_2 den Elektrodenabstand bedeutet. Die letzte Kolumne zeigt, daß $\frac{E}{P}$ mit steigendem Druck fällt, jedoch ist in dem Intervall zwischen 200—600 mm die Änderung so klein, daß man hier ohne merklichen Fehler $\frac{E}{P}$ konstant setzen kann. In diesem Intervall ist also die Helmholtzsche Formel mit genügender Annäherung erfüllt.

Der Einfluß der inneren Reibung. Um den Einfluß der inneren Reibung zu studieren, verwandte ich Zuckerlösungen. Der gewöhnliche, im Handel käufliche Zucker wurde in destilliertem Wasser aufgelöst. Gearbeitet wurde mit etwa 40-, 20- und 10prozentiger Lösung, und zwar in der Weise, daß ich von der ersteren ausgehend durch Verdünnung in der Fünfliterflasche die anderen sukzessive herstellte. Die Bestimmung der inneren Reibung geschah mittels eines Viskosimeters[1]) nach Arrhenius. Es wird bei diesem Apparat die Ausflußzeit der Zuckerlösung beim Durchfließen durch eine, in der Mitte zu einer Kugel aufgeblasenen Kapillare bestimmt und mit der entsprechenden Ausflußzeit für destilliertes Wasser verglichen. Kennt man nun noch das spez. Gewicht σ der Flüssigkeit, das mit genügender Genauigkeit mit einer Mohrschen Wage bestimmt wird, und den Wert der inneren Reibung für destilliertes Wasser im absoluten Maß, so kann man leicht (l. c.) die innere Reibung der Zuckerlösung im absoluten Maß bestimmen. Die Bestimmung der inneren Reibung wurde dabei durchweg bei derselben Temperatur, bei der der Strömungsversuch ausgeführt war, ausgeführt, und die innere Reibung aus der von O. E. Meyer[1]) gegebenen Formel ermittelt:

$$\eta_{\text{Wasser}} = \frac{1{,}775}{1 + 0{,}03315\,t + 0{,}0002437\,t^2},$$

wo t die Temperatur bedeutet. Für 16° ergibt sich hieraus $\eta = 1{,}111$, für 17° $\eta = 1{,}086$, für 18° $\eta = 1{,}059$, für 19° $\eta = 1{,}033$ usw. Die Zugrundelegung neuerer Daten für die Reibungskonstante ändert die Resultate nur innerhalb der Fehlergrenze der Meßgenauigkeit, und die Umrechnung ist daher überflüssig.

Die eingangs erwähnte Formel ergibt nun, daß die Theorie bei konstanter Leitfähigkeit erfordert, daß

$$\frac{E}{P}\eta = \text{const}$$

ist. Die ersten Versuche führten zu keiner Übereinstimmung.

Ich nahm nun an, daß die beobachteten Abweichungen sich eventuell auf Änderungen in der Leitfähigkeit während der Versuchsreihe zurückführen ließen. Diese Leitfähigkeitsänderungen sind dann wohl zum größten Teil den Änderungen im CO_2-Gehalt des Wassers zuzuschreiben. Um nun diese Fehlerquelle nach Möglichkeit auf ein Minimum zu reduzieren, wurde mit CO_2-freiem Wasser gearbeitet. Es wurden durch zwei mit gebranntem Kalk gefüllte Trockentürme von Kohlensäure befreite Luft 48 Stunden und länger durch destilliertes Wasser mittels einer Wasserluftpumpe hindurchgesaugt. Mit diesem Wasser wurden unter tunlichst raschem Arbeiten und Vermeidung aller Berührung mit der äußeren Luft die Zuckerlösungen hergestellt. Die nunmehr erhaltenen Werte zeigten nun eine viel bessere Übereinstimmung mit der oben geforderten Konstanz. Die Resultate der Messungen, die mit verschiedenen Kapillaren ausgeführt wurden, sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben. Es sei

1) Vgl. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys., 11. Aufl., S. 260.

1) Wied. Ann. **2**, 394, 1877.

außerdem noch erwähnt, daß man natürlich statt $\frac{E}{P}\eta = \text{const}$ auch die Konstanz von $\frac{E}{A}\cdot\eta$ nachprüfen kann.

I. Kapillare.

$l_1 = 47{,}5$, $l_2 = 26{,}5$,
d = Durchmesser der Kapillare = 1,1 mm.

Konz.	σ	η	A	E	$\frac{E}{A}\eta$
40 Proz.	1,187	6,91	779	1,74	$1{,}54\cdot10^{-2}$
20 Proz.	1,082	1,49	381	2,197	$1{,}44\cdot10^{-2}$
10 Proz.	1,037	1,26	371	4,41	$1{,}49\cdot10^{-2}$

II. Kapillare.

$l_1 = 39$ cm, $l_2 = 19{,}5$ cm, $d = 0{,}9$ mm.

Konz.	σ	η	A	E	$\frac{E}{A}\eta$
40 Proz.	1,148	8,17	334	0,903	$2{,}21\cdot10^{-2}$
20 Proz.	1,090	2,47	330	2,632	$2{,}01\cdot10^{-2}$
10 Proz.	1,046	1,64	328	4,384	$2{,}19\cdot10^{-2}$

In diesen Tabellen haben alle Buchstaben die bekannte Bedeutung. Die letzten Kolumnen der beiden kleinen Tabellen lassen deutlich die geforderte Konstanz, die bis auf etwa 10 Proz. genau erfüllt ist, erkennen. Die Temperatur schwankte während dieser Versuche um 1, höchstens $1^1/_2{}^0$ C. Ein Fehler von 10 Proz. ist aber bei der auch an anderer Stelle[1]) hervorgehobenen Schwierigkeit der Messung als durchaus innerhalb der Fehlergrenze liegend zu betrachten. Auch konnte ein Teil der Schwankung von zufälliger CO_2-Aufnahme, da sich ja eine Berührung des CO_2-freien Wassers mit Luft während des Versuches nie ganz vermeiden ließ, aus der Luft herrühren. In einer zweiten Versuchsreihe wurde deshalb die Leitfähigkeitsänderung während des Versuches verfolgt, ohne den Zutritt der kohlensäurehaltigen Luft besonders auszuschließen. Die Methode, die ich anwandte, um die Leitfähigkeit so schlecht leitender Lösungen, wie die vorliegenden, zu messen, ist die von Haber und Schwenke[2]) angegebene mittels Gleichstrom. Ist nun die Leitfähigkeit $\varkappa$ bekannt, so prüft man die Helmholtz-Lambsche Formel am besten, indem man die Konstanz des Ausdruckes

$$\frac{E}{P}\cdot\eta\cdot\varkappa$$

untersucht, wofür natürlich wieder $\frac{E}{A}\cdot\eta\cdot\varkappa$ berechnet werden kann. Die Ergebnisse einer solchen Messung sind die folgenden:

III. Kapillare. Wie bei II.

Konz.	σ	η	$\varkappa\cdot10^6$	A	E	$\frac{E}{A}\eta$	$\frac{E}{A}\cdot\eta\cdot\varkappa\cdot10^8$
40 Proz.	1,180	7,37	1,39	285	0,847	2,105	3,045
20 Proz.	1,089	2,24	2,08	282	1,924	1,528	3,219
10 Proz.	1,041	1,55	2,12	287	2,600	1,450	3,073

Wie vorauszusehen, ist also ein starkes Schwanken in der Leitfähigkeit $\varkappa$ eingetreten, was sich deutlich in der starken Inkonstanz von $\frac{E}{A}\cdot\eta$ bemerkbar macht. Berücksichtigt man jedoch die Leitfähigkeiten, so ergibt sich wieder die geforderte Konstanz, und zwar etwa in denselben Grenzen wie oben. Die Helmholtz-Lambsche Theorie gibt den Einfluß der inneren Reibung bei Kapillaren also richtig wieder.

Ein Versuch wurde auch noch angestellt, um zu untersuchen, ob auch für weitere Kapillaren $\frac{E}{A}\eta\varkappa$ konstant bleibt. Der Theorie nach, die ja auf der Voraussetzung laminarer Bewegung basiert, darf man dies kaum erwarten. In der Tat kann bei weiteren Röhren, wie die folgende Tabelle zeigt, auch von Konstanz nicht mehr die Rede sein.

IV. (weite) Kapillare. $d = 1{,}4$ mm.

Konz.	σ	η	$\varkappa\cdot10^6$	A	E	$\frac{E}{A}\cdot\eta$	$\frac{E}{A}\cdot\eta\cdot\varkappa\cdot10^8$
40 Proz.	1,185	7,78	1,12	329	0,432	10,2	11,4
20 Proz.	1,090	2,39	2,25	276	0,856	7,4	16,7
10 Proz.	1,039	1,54	2,88	178	0,958	8,7	24,9

Versuche über das elektrische Moment der Doppelschicht an verdünnten Lösungen. Bereits Dorn hatte aus seinen Experimenten das Potential $\Phi_i - \Phi_a$ der Doppelschicht zu etwa 4 Daniel = 5,1 Volt für Wasser berechnet. Der Wert scheint ziemlich hoch, wenn man bedenkt, daß bei dieser Spannung bereits Wasserzersetzung eintreten müßte. Spätere Experimente, besonders von Wiedemann[1]), Quincke[2]), Freund[3]), gaben aus Versuchen

1) Cameron u. Oettinger, l. c.
2) Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 143, 1904.

1) Pogg. Ann. **87**, 321, 1852.
2) Pogg. Ann. **113**, 513, 1861.
3) Wied. Ann. **7**, 44, 1879.

über elektrische Endosmose einen anderen Wert für diese Potentialdifferenz.

Durch die Untersuchungen von Haber und Klemensiewicz[1]) wurde nun ein neuer Gesichtspunkt für die Untersuchung der Größe $\Phi_i - \Phi_a$ eröffnet. Sie konnten nämlich zeigen, daß die Oberfläche des gewöhnlichen Glases in elektromotorischer Hinsicht vollkommen wie eine sogenannte Wasserstoffelektrode konstanten Wasserstoffdruckes wirkt. Nun ist die Änderung des Potentials einer solchen Elektrode mit der Konzentration der sie umgebenden Lösung an H'- oder OH'-Ionen wohl bekannt, und die Arbeit von Haber und Klemensiewicz lehrt uns, daß man diese Resultate quantitativ auf Glaselektroden übertragen kann. Wir können also mit Sicherheit schließen, daß in beiden Fällen bei gewöhnlicher Temperatur eine Konzentrationssteigerung des Wasserstoffions um $^1/_{10}$ eine Änderung der elektromotorischen Kraft um 0,058 Volt bedingt. Ferner ist bekanntlich das Verhältnis der Wasserstoffionen einer normalen Säure gegen eine normale Base gleich 10^{-14}. Infolgedessen ist die Änderung der elektromotorischen Kraft zwischen Glas und Flüssigkeit, wenn man als letztere einmal normale Säure, ein andres Mal normale Base nimmt, gleich $14 \times 0{,}058 = 0{,}812$ Volt; sind beide Lösungen $^1/_{100}$ normal, so ist die Änderung $10 \times 0{,}058 = 0{,}580$ Volt, bei $^1/_{1000}$ normalen Lösungen gleich $8 \times 0{,}058 = 0{,}464$ Volt usw. Das Vorzeichen ist dabei immer so, daß, wenn man reines Wasser, bei dem die Konzentration des H'- und OH'-Ionen 10^{-7} ist, willkürlich als neutral gegen Glas festsetzt, daß man es positiv beim Anwachsen von Hydroxylionen, negativ bei einer Steigerung der Wasserstoffionen setzen muß. Wir haben nun unter diesem Gesichtspunkte die Möglichkeit einer interessanten Nachprüfung der Helmholtz-Lambschen Theorie, soweit sie sich auf das Potential der Doppelschicht bezieht. Untersucht man nämlich die Strömungsströme, die beim Durchfließen verdünnter Säuren und Basen durch Glaskapillaren entstehen, so muß, falls die Helmholtzsche Theorie richtig ist, die Differenz $(\Phi_{\text{Säure}} - \Phi_{\text{Glas}}) - (\Phi_{\text{Base}} - \Phi_{\text{Glas}})$ das nach den obigen Überlegungen aus der Konzentration der angewandten Lösungen berechenbare Potential $\Phi_{\text{Säure}} - \Phi_{\text{Base}}$ ergeben.

Für diese Messungen wäre es nun sehr erwünscht, wenn man mit einer größeren Anzahl von Konzentrationen arbeiten könnte. Leider ist das nicht angängig, da bei Konzentrationen, die größer sind als $^1/_{1000}$ normal, die elektromotorische Kraft E des Strömungsstromes bei den verwendbaren Drucken nur etwa 0,1 Volt und weniger beträgt. Nun ist aber eine besonders störende Fehlerquelle die, daß auch bei ruhender Flüssigkeit die Elektroden Potentialdifferenzen von mehreren Millivolt zeigen, und diese Potentialdifferenzen lassen sich nicht vermeiden und sind am Schlusse des Strömungsversuches andere als im Beginn, ja bisweilen sogar von entgegengesetztem Vorzeichen. Da diese Anfangspotentiale gegen 0,1 Volt sehr ins Gewicht fallen, und mithin das Resultat für $\Phi_i - \Phi_a$ mit einer zu großen Unsicherheit behaftet wäre, so war es nötig, Messungen mit solchen Konzentrationen vorzunehmen, die höhere elektromotorische Kräfte beim Strömen ergaben. Auf der andern Seite können auch $^1/_{10000}$ normale Lösungen nicht angewandt werden, da bei so niederen Konzentrationen die Verunreinigungen des Wassers bereits eine erhebliche Rolle spielen und die Leitfähigkeitsmessungen dadurch zu unsicher werden. Die Vorversuche lehrten Herrn Cameron und mich, daß am geeignetsten Lösungen zwischen $^1/_{5000}$ und $^1/_{1500}$ normal für unsere Zwecke wären.

Die Messungen wurden mit einer Kapillare ausgeführt, die 518 mm lang war und 0,724 mm inneren Durchmesser hatte. Der Elektrodenabstand betrug 256 mm.

Im folgenden sollen nun die Tabellen, die unsere Messungen mit sauren und alkalischen Lösungen enthalten, wiedergegeben werden[1]). Es bedeutet hier C die Empfindlichkeit des Elektrometers, d. h. die Anzahl Volt, die einem Ausschlag von 1 cm auf unserer Skala entsprach. E_1 und E_3 sind die Anfangs- und Endpotentiale bei ruhender Flüssigkeit, E_2 das während des Strömens gemessene Potential, E_4 ist das mittels Anfangs- und Endpotentialen korrigierte Potential, E_{1000} diejenige Spannung, die sich aus E_4 berechnet, wenn der angewandte Druck 1000 mm wäre. Als innere Reibung wurde auch hier der von O. E. Meyer bestimmte Wert für reines Wasser angenommen, und man erhält dann $\Phi_i - \Phi_a$ in Volt aus der Helmholtzschen Formel, wenn man $E_{1000} \cdot \varkappa$ mit $\eta \cdot 0{,}904 \cdot 10^5$ multipliziert[1]).

Es sei hier zunächst zur Illustration der Genauigkeit der Messung und der Fehlerquellen eine Messung ausführlich wiedergegeben.

Lösung	A	$\varkappa$	C	Temp.	E_1	E_2	E_3	E_4	$\frac{1}{\varkappa}$	$E_{1000}\varkappa$	$\Phi_i - \Phi_a$
$\frac{N}{2000}$ CH_3COOH	762	377	0,033	15°	+0,053	+0,275	+0,052	+0,222 +0,4 Proz.	0,1647 · 10^5	3,58 · 10^{-5}	3,95 +0,4 Proz.
	384	190				+0,168		+0,115 +0,8 „		3,70 · 10^{-5}	4,20 +0,8 „

1) Ztschr. f. phys. Chem. **67**, 385, 1909.

1) Ausführliches vgl. Cameron u. Oettinger, l. c.

Weiter seien nur noch die Werte für $\Phi_i - \Phi_a$ angegeben. Dabei sind die Werte, die mit ein und derselben Lösung und verschiedenen Drucken erhalten sind, als zusammengehörig kenntlich gemacht. Die ausführlichen Angaben findet man in unserer gemeinsamen mehrfach zitierten Arbeit.

Säuren.

Lösung	Konzentration	$\Phi_i - \Phi_a$	Fehler
HCl	N	4,60	?
	5000	4,26	?
HCl	N	4,11	+ 2 Proz.
	5000	3,52	+ 1 „
CH_3COOH	N	3,95	+ 0,4 „
	2000	4,20	+ 0,8 „
HCl	N	2,80	?
	2500		
HCl	N	3,18	+ 1,5 „
	2500	3,23	+ 1 „
HCl	N	4,22 %	+ 10 „
	1250		

Basen.

Lösung	Konzentration	$\Phi_i - \Phi_a$	Fehler
NH_4OH	N	5,45	+ 5 Proz.
	5000	4,72	+ 3 „
NH_4OH	N	5,37	+ 6 „
	2500		
NH_4OH	N	5,35	+ 6 „
	2500		
KOH	N	7,23	+ 6 „
	2000	6,44	+ 4 „

Aus diesen Werten geht deutlich hervor, daß eine quantitative Übereinstimmung mit den anderwärts gemessenen $\Phi_{\text{Säure}} - \Phi_{\text{Base}}$ nicht besteht, daß aber das Vorzeichen richtig wiedergegeben wird. Auch die Messungen mit den Strömungsströmen ergeben, daß das Potential der sauren gegen die alkalische Lösung immer negativ ist. Zugleich sehen wir auch, wie dies auch der Fall sein muß, daß der Wert für neutrale Lösung, z. B. der Wert für Wasser, den Dorn erhalten hat, zwischen den Werten für Säure und Base liegt. Ebenso ergab eine von uns für neutrale Lösung $\left(\frac{N}{2000} KCl\right)$ ausgeführte Messung $\Phi_i - \Phi_a$ zu 4,73 + 4 Proz. bezw. 4,84 + 2 Proz.

Wir können also zusammenfassend sagen, daß die Helmholtz-Lambsche Theorie die Gesetzmäßigkeiten der Strömungsströme im allgemeinen richtig wiedergibt, daß sie aber für $\Phi_i - \Phi_a$ aus bisher unaufgeklärten Gründen viel zu hohe Werte gibt, und daß auch die Differenz $\Phi_{\text{Säure}} - \Phi_{\text{Base}}$ viel zu hoch wird. Wo die Lücken dieser Theorie eventuell liegen könnten, ist von uns l. c. diskutiert worden.

Zum Schlusse danke ich noch Herrn cand. phil. Vogt, der mich bei einem Teil dieser Messungen in liebenswürdigster Weise unterstützte.

Charlottenburg, Februar 1912.

(Eingegangen 9. Februar 1912.)

Die photoelektrischen Eigenschaften dünner Metallschichten.[1] (The Photoelectric Properties of Thin Metal Films.)

Von J. Robinson.

Der photoelektrische Effekt dünner Metallschichten auf Quarz ist von Kleeman[2] und von O. Stuhlmann[3] untersucht worden. Beide Forscher fanden einen Unterschied zwischen dem von einfallendem und dem von austretendem Licht erzeugten Effekt. An dünnen Schichten ruft das austretende Licht einen stärkeren Ionisierungsstrom hervor als das einfallende. Stuhlmann zeigte ferner, daß bei dicken Schichten das Gegenteil der Fall ist. Beide Forscher arbeiteten mit Schichten in Luft bei Atmosphärendruck. Kleeman führte auch eine Messung bei niedrigem Druck aus.

Es hat sich herausgestellt, daß sich die photoelektrischen Eigenschaften von Metallschichten unter verschiedenen Verhältnissen sehr verschieden verhalten, und daß sie besonders davon abhängig sind, ob die Schichten in der Atmosphäre gewesen sind oder nicht. Infolgedessen habe ich bei den im folgenden beschriebenen Versuchen Sorge getragen, daß die Schichten bei niedrigem Druck in der Röhre niedergeschlagen wurden, in der die Messungen vorgenommen werden sollten; unmittelbar, nachdem die Schichten niedergeschlagen worden waren, wurde dann ein möglichst hohes Vakuum hergestellt und während des Verlaufs einiger der Versuche aufrecht erhalten. Es wurden die photoelektrischen Geschwindigkeiten und Ströme für einfallendes und austretendes Licht gemessen.

Beschreibung des Apparates.

Die Quarzplatte A (Fig. 1) von $1\frac{1}{2}$ mm Stärke war an einer dicken Messingstange B befestigt, die mittels Siegellacks in einen Bernsteinstopfen C eingesetzt war. Dieser war seinerseits in das eine Stück D eines Schliffes S

1) Erscheint auch im Märzheft des Phil. Mag.
2) Kleeman, Proc. Roy. Soc. (A) **84**, 93, 1910.
3) O. Stuhlmann, Phil. Mag. (6) **20**. 331, 1910.

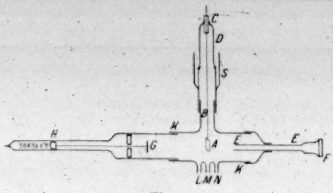


Fig. 1.

eingesetzt. Mit Hilfe dieses Schliffes konnte die Quarzplatte unter jedem beliebigen Winkel gegen die Richtung des durch die Röhre EE gehenden Lichtes eingestellt werden. Diese Röhre war eng, so daß sie nur einem dünnen Lichtbündel Zutritt gestattete. Die Quarzplatte F schloß die Röhre E ab. G war eine Platinelektrode, die fest mit einem Stabe verbunden war, an dessen anderem Ende ein eiserner Ring H saß. Durch Heranbringen eines Elektromagnets an diesen Eisenring von außen her konnte das System HG längs der Röhre KK bewegt werden. Ehe die Quarzplatte A und die Platinelektrode G eingesetzt wurden, wurden die Wände der Röhre KK dick mit Platin überzogen. Zu diesem Zwecke wurde ein Platindraht durch die Röhre gesteckt und zwischen ihm als Kathode und einem Drahte in einer der seitlichen Röhren L, M, N bei niedrigem Druck ein Strom hindurchgeschickt. Ein durch die Röhre L gehender Draht wurde mit der Wandung in Berührung gebracht, so daß das Potential der letzteren kontrolliert werden konnte. Die Röhre M diente zur Verbindung mit der Quecksilberpumpe, und durch N reichte ein Draht ein kurzes Stück weit in die Röhre K hinein. Dieser Draht diente als Anode, wenn der Strom von der Platinelektrode G als Kathode aus hindurchgeschickt wurde, um auf der Quarzplatte A eine Schicht niederzuschlagen.

Bevor das geschah, wurde G möglichst weit von A entfernt gehalten und der Strom lange Zeit hindurchgeschickt, um etwas von dem okkludierten Gase auszutreiben. Dann wurde G bis auf etwa 1 cm an A herangebracht und die Schicht niedergeschlagen.

Der Stab B war in gewöhnlicher Weise mit dem einen Quadrantenpaar eines Dolezalek-Elektrometers verbunden. Zur Ausführung der Messungen der Elektronengeschwindigkeiten wurden alle freien Drähte, L, M, und die Platinelektrode G geerdet, so daß sich die dünne Schicht in einem geerdeten Zylinder befand. Das Maximalpotential, das die Schicht unter der Wirkung ultravioletten Lichtes annahm, wurde gemessen einmal, wenn sie dem Lichte zugewandt war (für einfallendes Licht), und zweitens, wenn sie vom Lichte abgewandt war (für austretendes Licht). Die Geschwindigkeit v eines Elektrons ist mit diesem Maximalpotential V durch die Formel

$$\frac{1}{2} m v^2 = eV$$

verbunden.

Um die beiden Teile des Schliffes waren Skalen geklebt, um genau wissen zu können, welche Stellung die Quarzplatte einnahm. Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe.

Die Messungen des photoelektrischen Stromes wurden in der Weise ausgeführt, daß die Quadrantenpaare des Elektrometers durch einen hohen Widerstand kurzgeschlossen wurden. Dieser Widerstand wurde durch Niederschlagen von Platin auf Glas hergestellt. Es ergab sich, daß man, wenn das Gefäß, in welchem dies geschah, möglichst weit ausgepumpt und abgeschmolzen wurde, einen sehr konstanten hohen Widerstand erhielt, der sich für den vorliegenden Zweck sehr gut eignet. Die Stromstärken wurden bei verschiedenen Feldstärken zwischen der Schicht und der Gefäßwandung gemessen. Diese Feldstärken wurden durch Aufladen der Wandung auf verschiedene Potentiale erhalten.

Die relativen Schichtdicken der Schichten sind als Funktion der zu ihrem Niederschlag erforderlichen Zeitdauer angegeben.

Messung der Geschwindigkeiten der durch einfallendes und durch austretendes Licht erzeugten Elektronen.

Fig. 2 stellt den Zusammenhang zwischen $\frac{C}{D}$ und der Dicke der Schicht graphisch dar.

Die letzte Spalte der Tabelle I gibt das Verhältnis der Geschwindigkeit bei austretendem Licht zu jener bei einfallendem Licht an. Wie man sieht, sind für die Schichtdicken von 40 Minuten und von 50 Minuten verschiedene Werte für die tatsächlichen Geschwindigkeiten angegeben. Diese verschiedenen Werte für die-

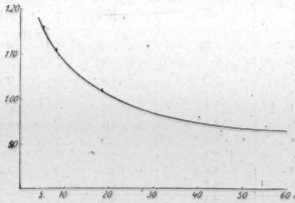


Fig. 2.

Tabelle I.

Relative Dicke der Schicht, in Minuten	Austretendes Licht: Von der Schicht erreichtes Höchstpotential, in Volt A	Austretendes Licht: Entsprechende Geschwindigkeit, in 10^{-7} cm/sec C	Einfallendes Licht: Von der Schicht erreichtes Höchstpotential, in Volt B	Einfallendes Licht: Entsprechende Geschwindigkeit, in 10^{-7} cm/sec D	$\frac{C}{D}$	
5	0,86	2,76	0,64	2,37	1,16	
8	0,80	2,66	0,65	2,40	1,11	
18	0,84	2,73	0,80	2,66	1,02	
40	1,56	3,71	1,57	3,73	0,99	Mittel = 0,96
	1,20	3,26	1,36	3,47	0,94	
	1,75	3,94	1,95	4,15	0,95	
	1,68	3,86	1,85	4,05	0,95	
45	1,99	4,20	2,32	4,53	0,93	
50	2,19	4,40	2,77	4,95	0,89	Mittel = 0,91
	1,33	3,43	1,62	3,77	0,91	
	1,53	3,68	1,75	3,94	0,93	
55	1,91	4,11	2,16	4,37	0,94	

selbe Schicht wurden unter verschiedenen Verhältnissen erhalten. Die Messungen wurden stets bei dem höchsten Vakuum ausgeführt, das zu erhalten war, aber in einigen wenigen Fällen war es erforderlich, etwas Luft in die Röhre einzulassen. Bei erneutem Auspumpen wurde gefunden, daß die tatsächlichen Geschwindigkeiten sowohl für einfallendes als für austretendes Licht kleiner geworden waren. Ließ man die Schicht einige Zeitlang in einem Vakuum stehen, so nahmen die Geschwindigkeiten wieder zu, aber nicht auf genau denselben Wert wie vor dem Einlassen von Luft. Wie ersichtlich, hat sich das Verhältnis der Geschwindigkeit bei austretendem Licht zu jener bei einfallendem Licht nicht stark verändert, obwohl die tatsächlichen Geschwindigkeiten sich verändert haben.

Hieraus scheint hervorzugehen, daß in der Schicht okkludiertes Gas die tatsächliche Größe der Geschwindigkeiten verändert, das Verhältnis zwischen dem Effekt bei austretendem (Emergenzeffekt) und bei einfallendem Licht (Inzidenzeffekt) jedoch nicht. Die für die Geschwindigkeiten angegebenen Werte stellen stationäre Werte dar, die erst einige Zeit, nachdem die Schicht niedergeschlagen worden ist, erhalten werden. Unmittelbar nach dem Niederschlagen einer Schicht ändern sich die Werte beträchtlich, für einfallendes Licht aber stärker als für austretendes. Ein konstantes Verhältnis wurde erst einige Zeit nach dem Niederschlagen erhalten. Ich stellte zahlreiche Versuche an, um zu finden, ob es möglich wäre, diese anfänglichen Änderungen dadurch auszuschalten, daß ich den Strom vor dem Niederschlagen der Schicht lange Zeit hindurchschickte, um okkludierte Gase aus der Platinelektrode los zu werden, aber bislang hat sich das nicht als möglich erwiesen.

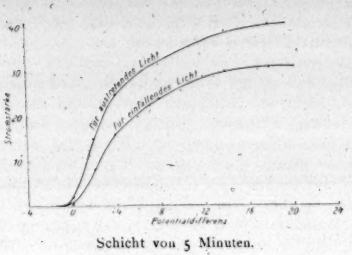
Durch einfallendes und durch austretendes Licht erzeugte photoelektrische Ströme.

Tabelle II.

Potential der Wandung in Volt	Schicht von 5 Minuten		Schicht von 8 Minuten		Schicht von 18 Minuten		Schicht von 55 Minuten	
	Emergenzeffekt	Inzidenzeffekt	Emergenzeffekt	Inzidenzeffekt	Emergenzeffekt	Inzidenzeffekt	Emergenzeffekt	Inzidenzeffekt
− 8	—	—	0	0	—	—	—	—
− 6	0	0	—	—	0	0	−0,2	−0,2
− 2	0	0	0	0	—	—	0	0
0	2	1	2	0,5	2,5	1	7	9,5
+ 2	15	8	11	2,5	19	5	15	22
+ 4	25	16	14,5	7,5	21,5	14	16	33
+ 6	29,5	20	16,5	10,5	23	18,7	15	39,5
+ 8	31,5	24	17	12,5	24,2	21,5	17	40,5
+10	34,5	26	—	—	—	—	—	51,5
+12	37	29	18	15,5	25,5	23	15	55,8
+14	39	30	—	—	—	—	18	57
+16	—	—	18,5	16,5	26,2	24,2	—	57,8
+18	40,5	31	—	—	—	—	—	59
+20	—	—	20	17	28,8	25,7	18,5	59
+24	—	—	—	—	30	27,8	—	—

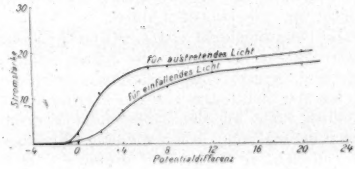
(Die Einheit der Stromstärke ist von Schicht zu Schicht verschieden.)

Die Ergebnisse dieser Tabelle sind in den Fig. 3—6 graphisch dargestellt. Wie man sieht, nähert sich in jedem Falle der photoelektrische Strom einem Höchstwerte, wenn die Potentialdifferenz zwischen der Schicht und der Gefäßwand zunimmt, so daß sie Elektronen aus der Schicht heraustreibt. Auch findet man mit einer Ausnahme in allen Fällen, daß kein inverser photoelektrischer Effekt vorliegt, ein Zeichen dafür, daß der Einfluß reflektierten Lichtes vernachlässigt werden kann. Hier macht sich wiederum, wie bei den Geschwindigkeiten, ein Einfluß der Schichtdicke bemerkbar. Bei dünnen Schichten ist der maximale photoelektrische Strom für austretendes Licht größer als für einfallendes, und bei dicken Schichten ist das Umgekehrte der Fall. In der folgenden Tabelle ist das Verhältnis der maximalen Stromstärken im Zusammenhange mit der Dicke der Schicht dargestellt.



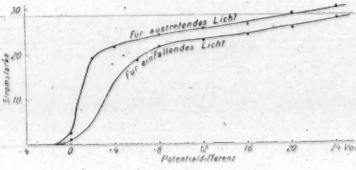
Schicht von 5 Minuten.

Fig. 3.



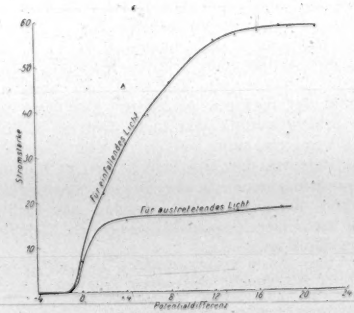
Schicht von 8 Minuten.

Fig. 4.



Schicht von 18 Minuten.

Fig. 5.



Schicht von 55 Minuten.

Fig. 6.

Tabelle III.

Relative Dicke der Schicht, in Minuten	Maximale Stromstärke: bei austretendem Licht A	Maximale Stromstärke: bei einfallendem Licht B	$\frac{A}{B}$
5	40	31	1,29
8	18	16	1,12
18	30	27	1,11
55	18	59	0,31

Diskussion der Ergebnisse.

Geschwindigkeiten.

Fig. 2 zeigt, daß für dünne Schichten die Geschwindigkeiten der Elektronen bei austretendem Licht größer sind als bei einfallendem, und daß für dicke Schichten das Umgekehrte der Fall ist. Die gemessenen Geschwindigkeiten waren in jedem Falle die Höchstgeschwindigkeiten, die nach Ladenburg[1]) den kürzesten benutzten Lichtwellenlängen entsprechen. Somit erzeugt eine bestimmte Lichtwellenlänge bei austretendem Licht schnellere Elektronen als bei einfallendem, wenn dünne Schichten zur Anwendung gelangen, und bei dicken Schichten umgekehrt.

Ich dachte, daß möglicherweise die für dicke Schichten gewonnenen Ergebnisse auf irgendwelcher selektiven Absorption von Licht seitens dieser Schichten beruhen könnten. Wenn beispielsweise die kürzesten Wellenlängen vollständig absorbiert werden, ehe das Licht weit in die Schicht eingedrungen ist, so werden die Geschwindigkeiten der austretenden Elektronen kleiner sein als die der einfallenden. Es erwies sich nicht als möglich, diese Möglichkeit durch photographische Aufnahmen des Spektrums der angewandten Lampe zu bestätigen. Ich be-

1) Diese Zeitschr. **8**, 590, 1907.

nutzte ein Quarzspektroskop von Hilger und machte Aufnahmen:

1. ohne irgend etwas zwischen Lampe und Spektroskop;

2. mit einer Schicht von 18 Minuten Niederschlagszeit vor dem Spalt;

3. mit einer Schicht von 55 Minuten Niederschlagszeit vor dem Spalt.

In jedem Einzelfalle wurde eine Anzahl von Aufnahmen mit verschieden langen Expositionszeiten gemacht, und obgleich eine allgemeine Lichtabsorption seitens der Schicht beobachtet wurde, war es doch nicht möglich, irgendwelche selektive Absorption zu entdecken. Die kürzesten Wellenlängen konnten durch die dicksten benutzten Schichten hindurch photographiert werden. Die Wellenlänge dieser Linie betrug 2302 Å.-E. Das Spektrum war ein Linienspektrum.

Stromstärken.

Die aus den Messungen der Stromstärke gewonnenen Ergebnisse sind:

1. daß bei dünnen Schichten die maximale Emergenzstromstärke größer ist als die maximale Inzidenzstromstärke, und daß bei dicken Schichten das Umgekehrte gilt;

2. daß bei austretendem Licht die Stromstärke mit der Potentialdifferenz anfänglich rasch ansteigt und bei einem kleinen Werte dieses Potentials ihren Höchstwert erreicht. Die Wendepunkte der Kurven zwischen dem raschen Anstieg und dem langsamen Anstieg zum Höchstwerte liegen bei ungefähr 2 Volt für die Schicht von 18 Minuten und bei ungefähr 4 Volt für die Schicht von 55 Minuten Niederschlagszeit.

Für einfallendes Licht ist die Zunahme der Stromstärke mit der Potentialdifferenz anfangs nicht so groß wie für austretendes Licht, und die Wendepunkte zu den Sättigungswerten liegen bei viel höheren Potentialen von der Größenordnung 8 bis 12 Volt.

Diese Ergebnisse lehren, daß das Licht den Elektronen das Verlassen eines Metalls in der Richtung des Lichtes mehr erleichtert als in entgegengesetzter Richtung, wenn die Schicht dünn ist, daß aber das Gegenteil der Fall ist, wenn die Schicht dick ist.

Ohne eine Erklärung der gesamten Erscheinungen zu versuchen, möchte ich auf die Verschiedenheit in der Gestalt der Kurven für die Stromstärken bei einfallendem und bei austretendem Licht (Fig. 3—6) aufmerksam machen. Diese Verschiedenheit läßt sich meines Erachtens nicht durch eine Dissymmetrie in der Röhre erklären.

Eine Erklärung für die Gestalt der Kurve bei dicken Metallen haben Ladenburg und Markau[1]) aufgestellt. Diese Forscher nahmen an, daß dieselbe Anzahl von Elektronen eine Elektrode verläßt, einerlei, wie groß die Potentialdifferenz zwischen ihr und der auffangenden Elektrode ist. Den Umstand, daß eine gewisse Potentialdifferenz erforderlich ist, um die Maximalstromstärke zu erhalten, erklären sie als Folge davon, daß Elektronen von der auffangenden Elektrode reflektiert werden und zur emittierenden Elektrode zurückgelangen, wenn die Potentialdifferenz klein ist. Wenn das der Fall ist, so müßte die Form der Kurve für einfallendes und austretendes Licht dieselbe sein. Andererseits ist bei den vorliegenden Versuchen die auffangende Elektrode die Gefäßwandung, und folglich ist sie senkrecht zur emittierenden Elektrode, so daß alle etwa reflektierten Elektronen zu anderen Teilen der Wandung und nicht zur Schicht zurückgelangen müßten.

Die ursprüngliche von Lenard[2]) gegebene Erklärung für die Gestalt der Kurve, nach welcher eine gewisse Potentialdifferenz erforderlich ist, um die Elektronen von der Oberfläche fortzutreiben, steht mit den vorliegenden Versuchen besser in Einklang. Nach dieser Auffassung ist bei einfallendem Licht eine größere Potentialdifferenz erforderlich, um Elektronen fort zu treiben, als bei austretendem, ein Zeichen dafür, daß die Richtung des Lichtes etwas mit der Elektronenemission zu tun hat.

Näherungswerte für die wirklichen benutzten Schichtdicken lassen sich folgendermaßen berechnen.

Die Werte von Drude[3]) für den Absorptionskoeffizienten und den Reflexionskoeffizienten des Platins für Natriumlicht sind 45,300 mm^{-1} bzw. 0,70. Es ist zweifelhaft, ob dieselben Werte für dünne Schichten gelten, aber eine Annäherung an den wahren Sachverhalt kann man erhalten, wenn man diese Werte für das ganze Spektrum und für dünne Schichten annimmt. Die dickste benutzte Schicht (55 Minuten Niederschlagszeit) ließ ungefähr 20 v. H. des auf sie auffallenden Lichtes hindurch. Dies wurde photometrisch gemessen und auch auf Grund der Spektren geschätzt. Von dem auf die Schicht auffallenden Licht dringen 30 v. H. in sie ein, und somit werden 10 v. H. absorbiert. Das bedeutet, daß eine Schicht von 55 Minuten Niederschlagszeit $^1/_3$ des in sie eintretenden Lichtes absorbiert. Die Intensität des Lichtes fällt nach einem Exponentialgesetze ab. Zeichnet man die Kurve

$$y = e^{-45{,}300\,x},$$

1) Verh. d. D. Phys. Ges. **10**, 562, 1908.
2) Ann. d. Phys. (4) **8**, 149, 1902.
3) Wied. Ann. **39**, 481, 1890.

so findet man, daß eine Absorption von 33,3 v. H. einer Schichtdicke von 10^{-6} cm entspricht.

Die Dicken der übrigen Schichten lassen sich leicht berechnen, sobald man einmal die Dicke einer Schicht bestimmt hat.

Es gereicht mir zur besonderen Freude, Herrn Prof. Hicks und Herrn Dr. S. R. Milner für das Interesse, das sie an dieser Arbeit genommen haben, sowie für ihre vielen wertvollen Ratschläge meinen besten Dank zu sagen.

Universität Sheffield, den 6. Dez. 1911.

(Nach dem Manuskript aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 16. Februar 1912.)

Zum elektrischen Verhalten einiger Sulfide und Oxyde und über Kontinuität und Reversibilität physikalischer Eigenschaften in verschiedenen Modifikationen fester Substanzen.

Von J. Koenigsberger.

§ 1. O. Reichenheim[1]) hat die elektrische Leitfähigkeit eines regulär hemiëdrischen Pyritkristalls[2]) (Eisendisulfid) untersucht und den spez. Widerstand bei $0^0 = 0{,}0240\ \Omega$ gefunden; die Substanz zeigte einen Minimalwert des Widerstands bei etwa -10^0. Das Gesetz von Ohm war erfüllt. Verschiedene Stäbe in verschiedener Richtung gaben denselben Wert, Durchwachsungen waren also nicht vorhanden[3]). Bei etwa 360^0 geht dieser Pyrit in eine andere, etwa zehnmal besser leitende Modifikation über, die, wie durch optische Beobachtung nachgewiesen wurde, auch regulär ist, aber wie es scheint, ein etwas geringeres Volumen besitzt. Diese Umwandlung schien uns damals umkehrbar, doch konnte aus der elektrischen Leitung ein Beweis dafür nicht sicher hergeleitet werden, da bei der Abkühlung meist Risse eintraten. Wir fanden nur an einem Stab nach der Abkühlung angenähert denselben Wert wie vor dem Erhitzen. Doch kann auch dies auf einem Zufall beruht haben. Es wäre, wie im folgenden gezeigt werden soll, möglich, daß diese zweite Modifikation mit dem besseren Leitvermögen unverändert geblieben war, und daß nur ein Riß den höheren Widerstand verursachte und dadurch Rückumwandlung in die schlechter leitende Modifikation vortäuschte. Vielleicht ist deshalb die Umwandlung nicht, wie wir es annahmen, reversibel.

1) O. Reichenheim, Inaug.-Dissert. Freiburg 1911, u. der Verf. im Jahrb. f. Radioakt. **4**, 158, 1907.

2) Der Pyrit stammt aus Mineralklüften im Syenit, Val Giuf, Graubünden, und ist nach dem Adular und vor dem Quarz zwischen 270^0 und 400^0 aus Lösung kristallisiert, wie der Verf. a. a. O. nachgewiesen hat.

3) Wir möchten noch ausdrücklich bemerken, daß sich die folgenden Ausführungen nur auf reine homogene Kristalle beziehen. Material, das Übergangswiderstände, unipolare Leitung, Ungültigkeit des Gesetzes von Ohm zeigt, also inhomogen ist, darf für solche Untersuchungen nicht verwandt werden. Die Pyrite von Traversella und der meisten Erzgänge sind für elektrische Untersuchungen nicht brauchbar. Sie zeigen bei Abtasten mit Nadel verschiedenes Leitvermögen, und man kann beim Zerschlagen des Kristalls dünne Schichten von Quarz und Eisenoxydhydrat wahrnehmen. Viele sind auch, wie die optische Untersuchung bzw. die Analyse zeigt, von Magnetkies oder von Markasit, der viel schlechter leitet, durchwachsen.

B. Beckmann[1]) hat neuerdings Eisendisulfid (Pyrit) vom Malmberge bei Gellivara untersucht. Dieser Pyrit war frei von Durchwachsungen, ohne unipolare Leitung, besaß für Gleichstrom und Wechselstrom denselben Widerstand. Die Übergangswiderstände waren wie bei unsern Versuchen äußerst klein, von der Größenordnung 10^{-4}—$10^{-5}\ \Omega$. Der spez. Widerstand bei 0^0 war 0,00294, also etwa zehnmal kleiner als wir ihn gefunden haben. Damit stimmt, daß der Minimalwert des Widerstandes nicht zu erreichen war und unter -190^0 lag.

Dieser Unterschied im elektrischen Verhalten zweier homogener natürlicher Kristalle verschiedener Fundorte schien mir auffallend, da, wie im folgenden gezeigt, bei andern Sulfiden und Oxyden sogar Übereinstimmung zwischen den β-Modifikationen natürlicher Kristalle und künstlichem aus Schmelzen hergestelltem Material herrscht. Daher habe ich zunächst die chemische Zusammensetzung verglichen. Es ist bekannt, daß Pyrit (FeS_2) häufig Magnetkies (FeS) vielleicht bei geringen Mengen isomorph beigemengt, ferner Kupfer, Nickel, Titan enthält. Herr G. Funk hat unter Leitung von Herrn W. Autenrieth die chemische Analyse des von O. Reichenheim untersuchten Pyrits ausgeführt, deren Hauptschwierigkeit nach freundlicher Mitteilung in der exakten Bestimmung des Schwefels liegt. Der Schwefel geht in geringer Menge als basisch schwefelsaures Salz mit dem Eisenoxyd und wird erst durch eine zweite Fällung vollkommen getrennt.

Bei Analyse I wurde das Eisen durch Wägung, bei II durch Titration bestimmt. Ferner ist die von Herrn Beckmann angegebene Analyse (B.) (wobei die Gangart abgezogen ist) und der theoretische Wert für FeS_2 (Th.) daneben gesetzt.

	I	II	B.	Th. FeS_2	Th. FeS
Fe	48,1	47,8	47,0	46,4	63,5
S	51,8	52,2	52,7	53,6	36,5

Kupfer, Chrom, Titan, Nickel fehlten in beiden Pyriten. Das spez. Gewicht bestimmte ich an

1) B. Beckmann, Upsala Univ. Arsskrift 1911. Inaug.-Dissert.

dem Pyrit von Val Giuf = 5,019[1]), an dem von Beckmann untersuchten = 5,020. Man sieht, daß in unserm Pyrit höchstens 6 Proz. FeS, in dem von Beckmann untersuchten höchstens 3 Proz. FeS enthalten sind. Das Eisensulfid α (Magnetkies α) hat ein besseres Leitvermögen ($w_0 = 0{,}00041$), auch als der Pyrit von Gellivara, aber ein Minimum des Widerstandes erst bei etwa 300°.

Wenn die Beimengung von FeS zu FeS_2 eine isomorphe wäre, so müßte sie nach der Analogie mit Metallen auch schon in kleinen Mengen das Leitvermögen erhöhen, also sich auch bei dem von Herrn Beckmann untersuchten Pyrit bemerklich machen. Wenn dagegen der Magnetkies in kleinen gesonderten Kristallen beigemengt ist, so kann er weder bei dem Pyrit von Gellivara noch bei dem von Val Giuf das Leitvermögen stark beeinflussen. Die Ursache der Verschiedenheit ist demgemäß anderweitig zu suchen. Der Pyrit von Gellivara ist jedenfalls bei hoher Temperatur ebenso wie der Magnetit, den er stellenweise einschließt, aus Schmelzfluß oder sehr heißem Magma entstanden, wie dies für die lappländischen Eisenvorkommen allgemein angenommen wird.

Der Pyrit von Val Giuf geht aber bei etwa 360° in einen zehnmal besser leitenden, also dem Pyrit von Gellivara entsprechenden Zustand über. Demnach wäre hiermit die Erklärung gegeben, falls man annimmt, daß diese Umwandlung nicht reversibel ist, daß also der über 360° auskristallisierte Pyrit von Gellivara auch unterhalb 360° seine ursprünglichen Eigenschaften behielt. Bekanntlich sind solche Fälle nichtreversibler Umwandlungen zahlreich (Pyrit-Markasit, Aragonit-Kalzit usw.).

Es ist interessant, einige analoge Fälle zu betrachten. Ganz reiner titanfreier natürlicher Magnetit[2]) (Eisenoxyduloxyd), wie ihn Herr Schilling[3]) und der Verfasser untersuchten, ist bei Temperaturen bis zu 530° als α-Modifikation mit einem Minimalwert des Widerstandes bei 220° stabil, über 530° existiert er als β-Modifikation, die bei Abkühlung im allgemeinen nicht in die α-Modifikation übergeht. Die β-Modifikation weist einen Minimalwert des Widerstandes vielleicht erst bei etwa 900° auf; ihr Widerstand bei 15° ist etwa 0,032 Ω. Das Material der von der Fabrik „Griesheim-Elektron" durch Schmelzen hergestellten Eisenoxyduloxyd-Elektroden hat einen Widerstand bei Zimmertemperatur von 0,0298 Ω; dieser nimmt ständig mit steigender Temperatur ab. Man sieht also, daß die β-Modifikation des natürlichen Magnetits und der künstlich dargestellte sich elektrisch identisch verhalten. Die künstlich dargestellte β-Modifikation geht ebensowenig wie der natürliche β-Magnetit durch Abkühlung in die α-Modifikation über.

Etwas Analoges gilt für Eisensulfid, wenn man ganz reinen natürlichen Magnetkies und künstlich durch Schmelzen hergestelltes Eisensulfid vergleicht. Nur ist in dem künstlichen Eisensulfid meist etwas Schwefel oxydiert, die Leitfähigkeit daher ein wenig schlechter. Davon abgesehen, stimmen die über 350° stabile β-Modifikation, die ebenfalls nicht reversibel umwandelbar zu sein scheint, und das künstliche Eisensulfid in ihrem elektrischen Leitvermögen der Größe und dem Temperaturverlauf nach überein.

§ 2. Hinsichtlich der magnetischen Eigenschaften sind nach den Untersuchungen von P. Weiß ebenfalls zwei Modifikationen (α und β) von Magnetit und Magnetkies vorhanden und die magnetisch bestimmten Übergangstemperaturen scheinen innerhalb der durch die chemische Zusammensetzung bedingten Unterschiede mit den elektrisch gemessenen übereinzustimmen.

So liegt der Umwandlungspunkt für Magnetit nach P. Curie: 536°, P. Weiß: 585°, Wologdin: 525°, K. Schilling und dem Verfasser: 530°. Jedoch sind die magnetischen Eigenschaften des reinen Magnetits nach freundlicher Mitteilung von P. Weiß reversibel, die elektrischen des reinen natürlichen[1]) und des künstlichen Magnetits (Griesheim-Elektron) nach unsern Beobachtungen nicht. Ähnliches gilt für den reinen normalen Magnetkies[2]).

Leider läßt sich vorläufig nicht sagen, ob andere physikalische Eigenschaften irreversibel wie die elektrischen oder reversibel wie die magnetischen Eigenschaften sind, da z. B. die

1) Wir möchten noch hinzufügen, daß optisch Markasit in diesem Pyrit nicht nachgewiesen werden konnte. Bei Pyriten mit geringerem spezif. Gewicht ist a. a. O. das Vorhandensein von Markasit nachgewiesen und photographisch fixiert worden.

2) Magnetit mit Durchwachsungen zeigt natürlich jeden beliebigen Widerstand. Titanhaltige und freies Eisenoxyd enthaltende Magnetite haben einen höheren Widerstand als der reine Magnetit.

3) Ann. d. Phys. **32**, 205, 1910.

1) Vgl. die Analyse Ann. d. Phys. **32**, 207, 1910.

2) Andrerseits haben wir auch Halbleiter mit elektrisch reversibler Umwandlung; so geht Silizium β bei 215° wieder in α innerhalb einer Stunde über. Ilmenit α (Titaneisenoxyd) zeigt eine sich je nach der Temperatur rasch oder langsam hin und zurück vollziehende Umwandlung in β-Ilmenit. Je tiefer die betreffende Temperatur unter dem Umwandlungspunkt, um so langsamer geht die Umwandlung von statten. Bei manchen Substanzen und Temperaturen tief unter dem Umwandlungspunkt erfordern sie Monate. Daß eine scheinbare Irreversibilität vielleicht bisweilen eine sehr langsame Reversibilität sein mag, ändert nichts an der Tatsache, daß die magnetischen Eigenschaften auch da jedenfalls rasch reversibel sind.

Dichte bei den hohen Temperaturen nicht leicht zu bestimmen ist. — Bei durchsichtigen Substanzen pflegen alle Eigenschaften bei einer Umwandlung reversibel oder irreversibel zu sein[1]). Daß aber auch da prinzipielle Unterschiede zwischen den einzelnen physikalischen Eigenschaften bei der Umwandlung bestehen, geht schon aus folgenden Beobachtungen an durchsichtigen Substanzen hervor. Quarz α (hexagonal-tetartoedrisch) geht bekanntlich bei 575° in Quarz β (hexagonal-hemiëdrisch) über. Hierbei erleidet, wie Le Chatelier dilatometrisch feststellte, die Dichte einen Sprung, das Brechungsvermögen und die Doppelbrechung zeigen nach den sorgfältigen Untersuchungen von F. Rinne und R. Kolb einen Gang in der Weise, daß mit Annäherung an den Umwandlungspunkt schon 200° unterhalb desselben diese physikalischen Eigenschaften immer mehr sich dem Wert nähern, den sie oberhalb der Umwandlungstemperatur in der andern Modifikation besitzen. In der Nähe des Umwandlungspunktes nimmt die Änderung sehr rasch zu. Dieser Fall trifft auch wieder für die Umwandlung von Leuzit α in β zu. Die Dichte zeigt dagegen keine derartige Tendenz; mit steigender Temperatur ist stets eine Verringerung vorhanden, auch wenn bei der höheren Temperatur sich eine Umlagerung zu größerer Dichte vollzieht. Diese letztere geht plötzlich vor sich.

Das ist auch leicht erklärbar. Wenn eine Umwandlung sich vollzieht, muß eine Ursache dazu im Innern der Moleküle vorhanden gewesen sein. Die Eigenschaften, die vom innern Bau der Moleküle abhängig sind, werden also, falls eine Umwandlung stattfinden soll, sich mit steigender Temperatur wohl langsam im Sinne der später erfolgenden Umwandlung verändern. Zu diesen Eigenschaften gehören, wie es scheint, die magnetischen, optischen und vielleicht thermoelektrischen Erscheinungen und möglicherweise auch die spezif. Wärme. Dagegen werden die physikalischen Eigenschaften, die zum Teil oder ganz auf der Lage der Moleküle zueinander im Raumgitter beruhen, wie Dichte, Weglänge der freien Elektronen (Elektrizitäts- und Elektronenwärmeleitung), weniger oder gar nicht einen derartig bestimmten Gang mit Annäherung an den Umwandlungspunkt aufweisen und sich erst bei diesem plötzlich ändern.

Diese an durchsichtigen festen Körpern leicht beobachtbaren Erscheinungen sind vielleicht bei den metallisch leitenden noch etwas stärker ausgeprägt. Es scheint, wie wenn die metallisch leitenden Substanzen noch mehr zu Umwandlungen neigen als die durchsichtigen, und daß diese Umwandlungen ohne eine sehr starke Umänderung der Kristallstruktur vor sich gehen. So ist kein kristallographischer Unterschied zwischen Pyrit α und β, Magnetit α und β, Magnetkies α[1]) und β wahrzunehmen. Das elektrische Leitvermögen der Halbleiter mag besonders empfindlich gegen Änderungen sein, weil es durch die Abdissoziation der Elektronen (also durch die Änderung der Zahl) von der Beschaffenheit des einzelnen Moleküls und durch die Weglänge der abdissoziierten Elektronen von der Anordnung der Moleküle gegeneinander abhängt.

Es ist möglich, daß unter Umständen einige innere Eigenschaften der Moleküle, wie z. B. der Paramagnetismus, ganz oder teilweise reversibel sind, während die elektrische Leitfähigkeit öfters irreversibel ist. Daß auch gerade bei metallischen Leitern da recht komplizierte Verhältnisse vorliegen, darauf weisen die Untersuchungen von Take[2]) über das magnetische Verhalten der Legierungen von Heußler hin. Leider fehlen auch noch Untersuchungen des elektrischen Leitvermögens an festen, bei tiefer Temperatur kristallisierten (etwa elektrolytisch erhaltenen) Metallen über ein größeres Temperaturbereich. Was bis jetzt zumeist untersucht wurde, sind Drähte, also Aggregate von Kristallen, oder Kristalle, die gewöhnlich aus Schmelzen erstarrt sind und daher Modifikationen entsprechen, die bei den hohen Temperaturen stabil sind.

Zusammenfassend läßt sich folgendes sagen: Die hier erwähnten Halbleiter existieren in einer stark paramagnetischen, bei niederer Temperatur auch kristallographisch stabilen α-Modifikation und in einer schwach paramagnetischen, oberhalb einer gewissen Temperatur stabilen β-Modifikation. Die elektrische Leitfähigkeit der reinen Substanz ändert sich bei Erhitzung von α über den Umwandlungspunkt in β diskontinuierlich und irreversibel, der Paramagnetismus der reinen Substanz kontinuierlich, wenn auch in der Nähe des Umwandlungspunktes besonders rasch, und reversibel. Daher findet man an den aus Schmelzen erhaltenen Stücken bei niedriger Temperatur

1) Hier ist aber zu erwähnen, daß der Paramagnetismus ebenso wie die Elektrizitätsleitung bei durchsichtigen Substanzen äußerst gering sind, und wir daher nicht feststellen können, ob für diese Eigenschaften bei Umwandlungen fester Modifikationen dieselben Verschiedenheiten gelten, wie bei durchsichtigen Substanzen.

1) Vielleicht sind die orthorhombischen Elementarkristalle des Magnetkieses, deren Existenz P. Weiß aus den magnetischen Beobachtungen erschlossen hat, als α-Modifikation zu deuten. Doch ist optisch in der a. a. O. angegebenen Weise geprüft eine Anisotropie $\perp$ zur Basis mit Felderteilung nicht nachweisbar.

2) E. Take, Abh. Gött. Akad. **8**, No. **2**, 1911.

zwar den Paramagnetismus der α-Modifikation, aber die elektrische Leitfähigkeit der β-Modifikation.

(Eingegangen 28. Februar 1912.)

Bemerkung zur Elektronentheorie der Metalle.

Von George Jaffé.

Drude hat in seiner Elektronentheorie der Metalle[1]) die Abweichungen vom Wiedemann-Franzschen Gesetz in Zusammenhang gebracht mit der Änderung der „Kernzahlen" mit der Temperatur. Neuere experimentelle Ergebnisse legen jedoch eine andere Deutung nahe. Die Abweichungen der reinen Metalle vom Wiedemann-Franzschen Gesetz — namentlich bei tiefen Temperaturen — zeigen nämlich einen bemerkenswerten Parallelismus mit den Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetz.

Eine Betrachtung der Versuchsergebnisse von Lees[2]) zeigt, daß die metallischen Leiter bezüglich des Verhaltens der Größe $\frac{k}{\varkappa T}$ (k = Wärmeleitfähigkeit, $\varkappa$ = Elektrizitätsleitfähigkeit) in zwei Gruppen zerfallen: bei der einen steigt der Wert des Quotienten $\frac{k}{\varkappa T}$ bei abnehmender Temperatur, bei der zweiten sinkt er; für hinreichend hohe Temperaturen nähert er sich für alle metallischen Leiter einem gemeinsamen Grenzwert, der nicht weit von dem berechneten Werte der Drudeschen Theorie liegt. Zu der ersten Gruppe gehören die Legierungen, sowie Eisen, Stahl und Nickel; Lees selbst erklärt es aber für möglich, daß bei den drei zuletzt genannten Substanzen der Anstieg von $\frac{k}{\varkappa T}$ durch die Verunreinigungen bedingt wird. Scheidet man demgemäß diese Metalle von der Betrachtung aus, so bleiben nur die reinen Metalle der zweiten Gruppe. Innerhalb derselben ordnen sich die Metalle in derselben Reihenfolge, wie nach ihren Abweichungen vom Dulong-Petitschen Gesetz, das heißt also — im Lichte Nernstscher Ergebnisse — nach der Schwingungszahl ihrer Moleküle.

Diese Tatsache legt den Gedanken nahe, daß dieselben materiellen Teilchen, welche für die Wärmekapazität in Frage kommen, außer den freien Elektronen am Wärme- und Elektrizitätstransport beteiligt sind. Diese Hypothese ist natürlich nicht neu, aber in dem erwähnten Zusammenhange ergibt sich von selbst, daß für den Energieinhalt der materiellen Träger die Quantenhypothese anzuwenden ist — wie das übrigens in ganz anderer Weise schon Kamerlingh Onnes[1]) und F. A. Lindemann[2]) neuerdings versucht haben.

Da sich der Quotient $\frac{k}{\varkappa T}$ für Zimmertemperatur bei allen Metallen einem gemeinsamen Werte nähert, ist zu schließen, daß erstens alle Träger gleiche (positive oder negative) Ladung tragen, und daß zweitens stets die gleichen Träger für den Wärme- und den Elektrizitätstransport in Frage kommen, daß also nicht etwa neutrale Moleküle in nennenswertem Maße an der Wärmeleitung beteiligt sind.

Es soll demgemäß im folgenden angenommen werden, daß Elektronen und Atomionen Träger des elektrischen und Wärmestromes sind; Elektronen, positive (eventuell auch negative) Atomionen und neutrale Moleküle sollen im dynamischen Gleichgewicht stehen. Die Elektronen sollen als frei beweglich, also den Gasgesetzen unterworfen, angesehen werden. Die Atomionen dürfen natürlich nicht völlig frei beweglich angenommen werden. Das würde einerseits zu merklichem Massentransport und zu den von Lorentz[3]) aufgedeckten Schwierigkeiten führen, andererseits wäre dann nicht einzusehen, warum für ihren Energieinhalt die Verteilung nach Quanten maßgebend sein sollte.

Um also die Vorstellung zu präzisieren, mag etwa angenommen werden, daß die neutralen Moleküle um feste Ruhelagen Schwingungen ausführen, für deren Energie die Quantenhypothese maßgebend sein soll. Im Moment der Dissoziation wird das Atomion frei und verläßt die Ruhelage mit einer mittleren Geschwindigkeit, welche seiner Energie in der Schwingung entspricht; es durchläuft eine Strecke frei, gibt aber schon beim ersten Stoße seine Ladung ab (d. h. nimmt ein Elektron auf!), tauscht seine Energie aus und kehrt als neutrales Molekül in die alte Ruhelage zurück. Danach würde das Ion während seiner Existenz als Ion frei, im Molekülverbande aber an eine Ruhelage gebunden sein. Vielleicht muß man — um die Übereinstimmung der thermisch und optisch bestimmten Frequenzen[4]) zu erklären — annehmen, daß die Atomionen auch während eines Teiles ihrer Existenz als Ionen gebunden

1) P. Drude, Ann. d. Phys. **1**, 566, 1900.
2) Ch. H. Lees, Phil. Trans. **208**, 381, 1908; vergl. auch Baedeker, Die elektrischen Eigenschaften der Metalle. Braunschweig 1911.

1) Leiden Comm. Nr. 119.
2) F. A. Lindemann, Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wiss., S. 316, 1911.
3) H. A. Lorentz, Versl. Akad. v. Wetensch. zu Amsterdam **13**, 493—508, 565—573, 710—719, 1905.
4) W. Nernst, Ann. d. Phys. **36**, 395, 1911.

sind, und immer nur bei gewissen äußeren Konstellationen für kurze Zeit frei werden. Für den vorliegenden Zweck leisten beide Hypothesen dasselbe; wesentlich ist, daß die Atomionen immer nur bis zum ersten Stoße frei sind, und darum die Energie, die sie in gebundenem Zustande haben, für ihre mittlere Geschwindigkeit bestimmend ist. Von den Elektronen soll umgekehrt angenommen werden, daß sie mehrere Stöße in freiem Zustande erleben, so daß ihre kinetische Energie den Gleichgewichtswert für freie Bewegung, d. h. $\frac{3}{2} kT$ ($k = 1{,}346 \cdot 10^{-16}$) annehmen kann.

Der geschilderte Mechanismus, der mit Absicht so bestimmt wie möglich formuliert wurde, deckt sich im wesentlichen mit dem schon von Giese[1]) angegebenen. Wie Reinganum[2]) betont, bleiben für ihn die Drudeschen Rechnungen gültig.

Bezeichnet man also mit ε die Elementarladung, mit m_1 die Masse, mit u_1 die mittlere Geschwindigkeit, mit l_1 die mittlere freie Weglänge, mit n_1 die Anzahl pro cm³ der Elektronen, und mit m_2, u_2, l_2, n_2 die entsprechenden Größen für die Atomionen (wobei es dahingestellt bleiben mag, ob negative Ionen an der Leitung teilnehmen), so ergibt sich nach Drude:

$$k = \frac{1}{3} n_1 l_1 u_1 \frac{d\frac{m_1 u_1^2}{2}}{dT} + \frac{1}{3} n_2 l_2 u_2 \frac{d\frac{m_2 u_2^2}{2}}{dT}, \quad (1)$$

$$\varkappa = \frac{\varepsilon^2}{4} \left| \frac{n_1 l_1 u_1}{\frac{m_1 u_1^2}{2}} + \frac{n_2 l_2 u_2}{\frac{m_2 u_2^2}{2}} \right|. \quad (2)$$

Dazu kommt

$$\frac{m_1 u_1^2}{2} = \frac{3}{2} kT, \quad (3)$$

und die spezielle Hypothese der hier vorgetragenen Theorie:

$$\left.\begin{aligned} \frac{m_2 u_2^2}{2} &= \frac{3}{2} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \\ \text{mit dem Werte } h &= 6{,}548 \cdot 10^{-27}. \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Setzt man (3) und (4) in (1) und (2) ein, so ergibt sich:

$$\frac{k}{\varkappa T} = 3 \left(\frac{k}{\varepsilon}\right)^2 \left| \frac{1 + a\varphi(T)}{1 + af(T)} \right| \quad (5)$$

mit der Bedeutung

$$a = \frac{n_2 l_2 \sqrt{m_1}}{n_1 l_1 \sqrt{m_2}}, \quad (6)$$

1) W. Giese, Wied. Ann. **37**, 576, 1889.
2) M. Reinganum, Ann. d. Phys. **2**, 398, 1900.

$$\varphi(T) = \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^{3/2} e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^{3/2}}, \quad (7)$$

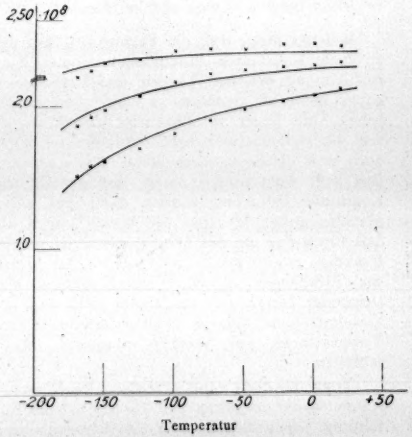
$$f(T) = \frac{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^{1/2}}{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^{1/2}}. \quad (8)$$

Für hohe Temperaturen konvergieren $\varphi(T)$ und $f(T)$ beide gegen 1 und damit $\frac{k}{\varkappa T}$ gegen den bekannten Wert $3\left(\frac{k}{\varepsilon}\right)^2$.

Die Größe a gibt das Verhältnis des von den Atomionen getragenen Stroms zum Elektronenstrom für hinreichend hohe Temperaturen an es ist nämlich

$$\frac{i_{\text{Ion.}}}{i_{\text{Elektr.}}} = \frac{n_2 l_2 u_1 m_1}{n_1 l_1 u_2 m_2} = \frac{n_2 l_2 \sqrt{m_1}}{n_1 l_1 \sqrt{m_2}} f(T). \quad (9)$$

Um die Formel (5) an dem Leesschen Beobachtungsmaterial prüfen zu können, soll die provisorische Annahme gemacht werden, daß die Größe a unabhängig von der Temperatur



ist. Mit dieser Spezialisierung sind die drei Kurven berechnet, welche in dem Diagramm den Wert von $\frac{k}{\varkappa T}$ in seiner Abhängigkeit von der Temperatur wiedergeben; die eingetragenen Kreuze entsprechen den Beobachtungen von Lees für Aluminium, Kupfer und Zink. Für die Konstanten ν sind die von Nernst[1]) bestimmten

1) W. Nernst, Ann. d. Phys. **36**, 426, 1911.

Schwingungszahlen eingesetzt, die Werte von a sind geeignet gewählt. (Für Al: $\frac{h\nu}{k} = 405$, $a = 0{,}20$; für Cu: $\frac{h\nu}{k} = 321$, $a = 0{,}12$; für Zn: $\frac{h\nu}{k} = 233$, $a = 0{,}05$.) Der gemeinsame Wert, gegen den $\frac{k}{\varkappa T}$ konvergiert, ist zu $2{,}45 \cdot 10^8$ angenommen. Der theoretische Wert $3\left(\frac{k}{\varepsilon}\right)^2$ ergibt $2{,}274 \cdot 10^8$, aber der Zahlenfaktor hängt bekanntlich von der Berechnungsart ab.

Die Kurve für Silber $\left(\frac{h\nu}{k} = 221;\ a = 0{,}08\right)$ verläuft zwischen denen für Kupfer und Zink. Wäre bei Blei wirklich in aller Strenge $\frac{k}{\varkappa T}$ konstant, so würde natürlich a zu 0 werden; es ist aber nicht unwahrscheinlich, daß bei den tiefsten Temperaturen geringe Verunreinigungsmengen $\frac{k}{\varkappa T}$ zu groß erscheinen lassen; wäre diese Größe bei -170^0 nur 1 Proz. kleiner als bei hohen Temperaturen, so würde sich bei $\frac{h\nu}{k} = 95$ bereits $a = 0{,}0185$ ergeben.

Bedenkt man, daß die Formel (5) zwei individuelle Konstanten enthält, so kann die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment kaum mehr als qualitativ genannt werden; in jedem Falle liegen systematische Abweichungen vor, die zwar nur wenige Prozent betragen, aber doch wohl die Beobachtungsfehler überschreiten. Das liegt wohl fraglos daran, daß a nicht als Konstante betrachtet werden darf; bei allen Metallen außer Al liegen die Abweichungen so, daß für a eine mit der Temperatur abnehmende Funktion gesetzt werden müßte, d. h. der Anteil der Elektronen an der Leitung nimmt mit steigender Temperatur zu. Damit steht wohl im Zusammenhang, daß die Atomwärmen bei hohen Temperaturen den Wert 6 wesentlich überschreiten.

Trotz der nicht ganz befriedigenden Übereinstimmung der vorgetragenen Theorie mit der Erfahrung, scheinen doch außer dem richtigen asymptotischen Verhalten der Formel (5) zwei Punkte beachtenswert. Einerseits sind die Konstanten ν auf Grund der Beobachtungen über die Wärmekapazität bestimmt; andererseits ergeben sich die Konstanten a von solcher Größenordnung, daß sie den Widerspruch zwischen Elektronentheorie und den Nernstschen Beobachtungen über den Wärmeinhalt bei tiefen Temperaturen beseitigen.

Man kann nämlich aus a in angenäherter Weise das Verhältnis der Zahl der Atomionen zur Zahl der Elektronen bestimmen. Setzt man in roher Annäherung — wegen der doppelten Wirkungssphären — $l_1 = 4l_2$ und die Masse des Elektrons gleich dem 1800ten Teil des Wasserstoffatoms, so wird

$$\frac{n_2}{n_1} = 4a\sqrt{1800A},$$

wo A das Atomgewicht bedeutet.

Man findet so folgende Werte für das Verhältnis $\frac{n_2}{n_1}$:

Al: 177, Cu: 162, Ag: 141, Zn: 69.

Die Zahl der Atomionen wäre demnach groß gegen die Zahl frei beweglicher Elektronen. Nimmt man den Fall des Kupfers als Beispiel, so würde etwa bei Zimmertemperatur nur $^1/_{162}$ des Wärmeinhalts auf die Elektronen entfallen (wenn man von neutralen Molekülen absieht!), d. h. der von der Temperatur unabhängige Beitrag der Elektronen zur Atomwärme betrüge 0,037, soviel beträgt aber gerade die Abweichung zwischen den Nernstschen Beobachtungen und seiner Formel bei den tiefsten Temperaturen.

Berücksichtigt man noch die Existenz neutraler Moleküle, so wird der Beitrag der Elektronen zur Atomwärme noch geringer. Nach der hier vorgetragenen Theorie würde natürlich die Atomwärme bei der Annäherung an den absoluten Nullpunkt nicht streng gegen 0 konvergieren, sondern gegen einen kleinen positiven Wert. Will man dieser Folgerung entgehen, so muß man auch auf den Energieinhalt der Elektronen die Quantenhypothese anwenden. Dafür liegt vorläufig kein zwingender Grund vor. Über die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes sagen die mitgeteilten Betrachtungen nichts Neues aus; will man eine Aussage gewinnen, so muß man immer eine Annahme über die Abhängigkeit der Größe $n \cdot l$ von der Temperatur hinzunehmen[1]).

Die Verschiedenheit von n_1 und n_2 zwingt zu der Annahme, daß es außer den positiven Atomionen auch negative Ionen gibt, die durch Anlagerung von Elektronen an neutrale Moleküle entstehen. Diese negativen Atomionen können unbeweglich, oder ebenso wie die positiven an der Leitung beteiligt sein; im letzteren Falle sind sie unter den n_2-Atomionen mitgezählt. Beide Annahmen begegnen keiner

1) In dieser Richtung liegen die bisherigen Versuche, die Quantenhypothese mit der Elektronentheorie der Metalle in Zusammenhang zu bringen. Siehe Kamerlingh Onnes und F. A. Lindemann, loc. cit. Dagegen scheint dem Verf. das Wesentliche der hier vorgetragenen Betrachtung darin zu liegen, daß man keinerlei Annahme über die Änderung der Größen n und l bzw. ihres Produktes zu machen braucht.

Schwierigkeit und sind schon früher gemacht worden. —

Die mitgeteilten Betrachtungen sind in ihrer elementaren Form natürlich weit davon entfernt, in jeder Beziehung zu befriedigen; dennoch schien es angebracht, sie so zu veröffentlichen, weil die Beziehung der Elektronentheorie zur Quantentheorie in letzter Zeit wiederholt Gegenstand der Diskussion war.

Wichtig erscheint dem Verfasser auf jeden Fall die Messung des Verhältnisses des Wärmeleit- zum Elektrizitätsleitvermögen bei noch tieferen Temperaturen als den von Lees erreichten. Solche Messungen sind von Kamerlingh Onnes[1]) in Aussicht gestellt worden und sollen eventuell auch im Leipziger Physikalischen Institut in Angriff genommen werden.

1) Leiden Comm. Nr. 119, S. 26.

Paris, im Januar 1912.

(Eingegangen 7. Februar 1912.)

Die Beziehung zwischen elektrischem Widerstand, absoluter Schmelztemperatur und Atomvolumen der Metalle.

Von A. Stein.

Die Theorie der festen Körper sucht gegenwärtig alle Eigenschaften derselben zurückzuführen auf Atomgewicht, Atomvolumen und Eigenfrequenz. Für elastische, thermische und auch optische Erscheinungen ist dies bereits in zum Teil umfassender Weise gelungen. Die vorliegende Arbeit enthält den Versuch, die Beziehung des elektrischen Widerstandes der Metalle zu jenen grundlegenden Konstanten zu zeigen.

Der elektrische Widerstand der meisten Metalle ist bekanntlich fast direkt proportional der absoluten Temperatur, was dadurch zum Ausdruck kommt, daß der Temperaturkoeffizient des Widerstandes nicht sehr verschieden ist von dem Ausdehnungskoeffizienten der Gase. Eine sehr große Abweichung zeigen Eisen und Nickel, deren Temperaturkoeffizient für das Intervall $0—100^0$ 0,00625 und 0,00622 beträgt. Die Widerstandskurve bei steigender Temperatur ist bei den meisten Metallen eine gerade Linie. Nur Eisen, Nickel, Blei und Zink zeigen Abweichungen von derselben. Diese einfache Abhängigkeit gilt jedoch nicht für sehr tiefe Temperaturen. Der Widerstand wird jedenfalls nicht gleich Null, sondern steigt in der Nähe des absoluten Nullpunktes rasch an, so daß er möglicherweise für den absoluten Nullpunkt selbst unendlich wird. Das Resultat der folgenden Untersuchung, die von der Abhängigkeit des Widerstandes von der absoluten Temperatur ausgeht, wird demnach jedenfalls nicht für sehr tiefe Temperaturen gelten. Die Tatsache, daß der elektrische Widerstand eine Funktion der absoluten Temperatur ist, und daß es möglich ist, die thermischen Erscheinungen auf die genannten letzten Konstanten zurückzuführen, deutet darauf hin, daß diese Möglichkeit auch für den elektrischen Widerstand besteht.

Der Wärmeinhalt eines Metalles kann aufgefaßt werden als die kinetische Energie seiner Atome. Beim Pendeln derselben um eine Gleichgewichtslage ist sie proportional

$$mn^2a^2,$$

wo m die Masse, n die Eigenfrequenz und a die Schwingungsamplitude. Bei Temperaturänderung bleiben Masse und nach den Untersuchungen über die Atomwärme auch die Frequenz des Atoms konstant. Demnach ist für das einzelne Metall die absolute Temperatur und mit ihr der elektrische Widerstand eine Funktion allein der Amplitude. Der Widerstand ist direkt proportional dem Amplitudenquadrat.

Nun zeigen die verschiedenen Metalle bei gleicher Temperatur sehr große individuelle Verschiedenheit des elektrischen Widerstandes. Mindestens eine Ursache derselben liegt zweifellos in dem Größenunterschied der Amplituden der Atome verschiedener Metalle bei gleicher Temperatur. Die relative Amplitudengröße bei einer gegebenen Temperatur aber ist für jedes Metall bestimmbar mit Hilfe der begründeten Annahme, daß beim Schmelzen die Amplitude proportional dem Atomabstand wird[1]). Die relativen Atomabstände sind bei den Metallen proportional der Kubikwurzel aus dem Atomvolumen. Demnach wird beim Schmelzen das Amplitudenquadrat proportional $v^{2/3}$, wo v das Atomvolumen. Da nun für das einzelne Metall die absolute Temperatur eine Funktion allein der Amplitude ist, so verhalten sich verschiedene Temperaturen wie die zu ihnen gehörigen Amplitudenquadrate. Demnach ist für eine beliebige Temperatur T das Amplitudenquadrat proportional

$$\frac{v^{2/3} \cdot T}{T_s},$$

wo T_s die absolute Schmelztemperatur. Wäre nun die individuelle Verschiedenheit des elektrischen Widerstandes der Metalle allein abhängig vom Amplitudenquadrat, so müßten die Widerstände der einzelnen Atome verschiedener Metalle direkt proportional sein $\frac{v^{2/3}T}{T_s}$, oder was dasselbe ist, die Quotienten aus dem Widerstand des einzelnen Atoms und dem Amplituden-

1) F. A. Lindemann, diese Zeitschr. 11, 609, 1910; A. Stein, diese Zeitschr. 11, 1209, 1910.

quadrat desselben müßten für alle Metalle gleich sein.

Den relativen Widerstand des einzelnen Atoms findet man durch die Bestimmung des Widerstandes des Atomvolumens. Geht der elektrische Strom durch einen Würfel, der gleich ist dem Atomvolumen, so passiert er bei allen Metallen gleich viel Atome. Der Widerstand des Atomvolumens beträgt

$$\frac{\sigma}{v^{2/3}},$$

wo σ der spezifische Widerstand des cm-Würfels.

Der Quotient aus dem Widerstand des Atoms $\left(\frac{\sigma}{v^{2/3}}\right)$ und dem Amplitudenquadrat $\left(\frac{v^{2/3} \cdot T}{T_s}\right)$ gewinnt demnach die Form

$$\frac{\sigma}{T} \cdot \frac{T_s}{v},$$

σ und T sind variabel, T_s und v für das einzelne Metall konstant.

Die folgende Tabelle enthält:

I. den spezifischen Widerstand bei 18^0 ($\sigma \cdot 10^4$);
II. das Atomvolumen (v):
III. die absolute Schmelztemperatur (T_s);
IV. den Quotienten aus dem Widerstand des Atoms und dem Amplitudenquadrat desselben bei 18^0 $\left(\frac{\sigma}{T} \cdot \frac{T_s}{v} \cdot 10^6\right)$, $T = 291^0$.

Zugrunde gelegt wurden für Silber, Kupfer, Gold, Aluminium, Kadmium, Zinn, Zink, Blei die Widerstandsmessungen von Jäger und Diesselhorst, für Magnesium, Thallium, Palladium, Platin die Messungen von Dewar und Fleming, da sich diese Beobachtungen auf reinstes Material bezogen und auch die Temperaturkoeffizienten dieser Metalle als nahe am Ausdehnungskoeffizienten der Gase liegend bekannt sind. Ausgeschlossen wurden Eisen und Nickel infolge ihres abweichenden Temperaturkoeffizienten und anderer Anomalien.

	I $\sigma \cdot 10^4$ bei 18^0	II v	III T_s	IV $\frac{\sigma}{T} \cdot \frac{T_s}{v} \cdot 10^6$, $T = 291$	
Silber . .	0,0163	10,3	1223	0,67	
Kupfer . .	0,0175	7,1	1357	1,1	
Gold . .	0,0242	10,2	1337	1,1	
Aluminium	0,0317	10,1	927	1,0	
Magnesium	0,0465	13,3	903	1,1	1. Gruppe
Kadmium .	0,0758	13,0	593	1,2	
Zinn . .	0,113	16,2	503	1,2	
Zink . .	0,0625	9,5	692	1,6	
Blei . . .	0,207	18,2	599	2,3	2. Gruppe
Thallium .	0,190	17,2	573	2,2	
Palladium .	0,108	9,3	1770	7,0	3. Gruppe
Platin . .	0,087	9,1	2030	6,7	

Die Tabelle zeigt nun zwar keineswegs durchgehende Konstanz des Quotienten $\frac{\sigma}{T} \cdot \frac{T_s}{v}$, wohl aber drei Gruppen gleicher Quotienten. Vereinzelt stehen nur Silber und Zink. Letzteres gehört jedoch zu den Metallen, deren Widerstandskurve ausgesprochene Abweichung von der geraden Linie zeigt. Insbesondere bilden die sechs Metalle Kupfer, Gold, Aluminium, Magnesium, Kadmium, Zinn eine Gruppe mit demselben Quotienten aus Atomwiderstand und Amplitudenquadrat. Wenn man die sehr verschiedenen Werte von σ, v und T_s, aus denen der Quotient in dieser Gruppe gebildet ist, in Betracht zieht, so erscheint eine zufällige Übereinstimmung ausgeschlossen. Eine genauere Übereinstimmung ist überhaupt nicht zu erwarten, da der Widerstand außerordentlich von der Reinheit des Materials abhängt und die zuverlässigsten Beobachtungen Abweichungen bis zu 10 Proz. ergeben.

Interessanterweise sind die Quotienten der 2. und 3. Gruppe ganze Vielfache von dem der 1. Gruppe. Der Quotient der 2. Gruppe ist genau das Zweifache, der der 3. Gruppe das Sechsfache von dem der 1. Gruppe. Die Quotienten ändern sich nicht bei Temperatursteigerung, was man erkennt, wenn man den Widerstand für 100^0, wo für viele Metalle genaue Messungen vorliegen, einsetzt, was aber auch schon aus den Temperaturkoeffizienten hervorgeht.

Es ergibt sich demnach die Beziehung

$$\sigma = n C \frac{v}{T_s} T,$$

wo C eine den Metallen gemeinsame Konstante und n eine ganze Zahl ist.

Es liegt nahe, die Bedeutung von n in der Elektronenzahl des Atoms oder in Kongregationen von Atomen zu suchen[1]).

1) Herr Prof. F. Krüger machte mich darauf aufmerksam, daß in einer Arbeit des Herrn F. A. Lindemann, „Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen" (Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1911, S. 316) eine Theorie des elektrischen Widerstandes entwickelt ist, die mit vorliegender Arbeit vereinbar sein dürfte. A. S.

Grimma i. S., Dezember 1911.

(Eingegangen 23. Dezember 1911.)

Über die gegenseitige Beeinflussung benachbarter Felder auf einer Bromsilberplatte.

Von G. Eberhard.

Bei der Untersuchung über die Einwirkung eines Plattenschleiers auf photographisch-photometrische Messungen hat sich eine Eigenschaft der Bromsilberplatten gefunden, die bisher nicht bekannt zu sein scheint, obwohl man in der

Praxis sehr häufig auf Folgen dieses Verhaltens der Platten stößt: Die Schwärzung eines Feldes auf einer Trockenplatte ist von der Schwärzung der benachbarten Plattenteile abhängig.

Der Gang der Versuche, welche zu diesem Ergebnis führten, war folgender. Auf ein Stück einer schleierfreien Bromsilberplatte wurden 14 gleich große, durch genügend weite Zwischenräume getrennte Felder mit den bekannten Intensitäten $J_1 \ldots J_{14}$ aufkopiert. Hierdurch erhält man eine Beziehung zwischen den Schwärzungen und den sie erzeugenden Intensitäten (Schwärzungskurve). Dann wurden auf einem zweiten Stücke derselben Platte in ganz gleicher Weise wiederum die 14 Felder aufkopiert, die Platte aber außerdem noch gleichzeitig und gleich lang der Einwirkung der ebenfalls bekannten Intensität ΔJ ausgesetzt, so daß dieses ganze zweite Stück einen Schleier bekam. Das $n$te Feld der zweiten Platte ist also mit der Intensität

$$J_n' = J_n + \Delta J \qquad (1)$$

belichtet worden.

Bestimmt man nun die auf das zweite Plattenstück einwirkenden Intensitäten aus den Schwärzungen selbst mit Hilfe der durch das erste Stück gefundenen Schwärzungskurve und bezeichnet man die auf diesem Wege gefundenen Intensitäten mit i_n, so sollte man erwarten, daß auch hier

$$i_n = J_n + \Delta J, \quad \text{also} \quad i_n = J_n'$$

ist. Nach zahlreichen, mit verschiedenen Plattensorten (Agfa Isolar, Agfa Isorapid; Schleußner, gelbe Etikette; Seed 27°; Wratten und Wainright, braune Etikette) angestellten Versuchen ist dies nicht der Fall. Als Beispiel sei die Platte 60 herausgegriffen, welche einen ziemlich starken Schleier $\Delta J = 0{,}207$ hat.

Tabelle 1[1]).

Platte 60.

Feld	$\mathfrak{J}_n$	i_n	$i_n - \mathfrak{J}_n$
1	0,672	0,581	− 0,091
2	0,655	0,581	− 0,074
3	0,620	0,521	− 0,099
4	0,605	0,550	− 0,055
5	0,525	0,471	− 0,054
6	0,342	0,385	+ 0,043
7	0,248	0,342	+ 0,094
8	0,191	0,313	+ 0,122
9	0,178	0,308	+ 0,130
10	0,111	0,275	+ 0,164
11	0,046	0,233	+ 0,187
12	0,032	0,235	+ 0,203
13	0,028	0,231	+ 0,203
14	0,026	0,025	+ 0,199

1) Sämtliche, in vorliegendem Aufsatze angegebenen Intensitäten sind auf die Skala eines sehr sorgfältig geprüften Spurgeschen Röhrenphotometers bezogen (Eder, Jahrbuch für 1911, Seite 109 ff.), und zwar ist als Einheit diejenige Intensität angenommen worden, welche durch die größte Öffnung der Lochplatte dieses Photometers erzeugt wird.

Den Versuchsbedingungen nach müßte $i_n - J_n$ für alle Intensitäten J_n konstant und gleich 0,207 sein, die Tabelle zeigt aber zunächst, daß $i_n - J_n$ keineswegs konstant ist, sondern einen sehr starken, von J_n abhängigen Gang aufweist. Weiterhin sind die aus den Schwärzungen berechneten Intensitäten i_n durchgängig kleiner, und zwar für die großen J_n sehr erheblich kleiner, als die wirklich angewendeten Intensitäten $J_n + \Delta J$. Es ist also offenbar, daß die Schwärzungen der Felder durch die Schleierung verkleinert werden, und zwar die stärker geschwärzten in höherem Grade, als die geringer geschwärzten. Selbstverständlich ist darauf geachtet worden, daß alle Schwärzungen außerhalb des Bereiches der Solarisation liegen. Die Resultate der Platte 60 werden durch das große Material bestätigt und ergänzt, welches später an anderem Orte ausführlich veröffentlicht werden soll. Es möge hier nur noch erwähnt werden, daß die verkleinernde Einwirkung eines Schleiers auf die Schwärzungen der Felder um so größer wird, je stärker der Schleier ist. Da sich nun die ungeschleierte und die geschleierte Platte nur dadurch voneinander unterscheiden, daß die Felder der ersteren an unbelichtete, also auch ungeschwärzte Stellen der Platte angrenzen, die Felder der geschleierten Platte dagegen an belichtete und somit auch geschwärzte Stellen, so sieht man, daß die Schwärzung eines Feldes eine Funktion der Schwärzung seiner Nachbarschaft ist, und zwar in dem Sinne, daß die Feldschwärze stets durch angrenzende geschwärzte Plattenteile verringert wird. Dies gilt übrigens nur, wenn die geschwärzten Felder direkt an geschwärzte Plattenteile anstoßen. Befindet sich ein unbelichteter Zwischenraum zwischen Feld und geschwärztem Plattenteil, so wird die gegenseitige Beeinflussung wesentlich verkleinert.

Es wurde noch versucht, die Beziehung zwischen den Größen J_n, ΔJ und i_n in eine Formel zu fassen. Dabei zeigte sich, daß die einfache Gleichung

$$i_n = a J_n + \Delta J \qquad (2)$$

die Beobachtungen sowohl für kleine als auch für große Werte von ΔJ innerhalb der erreichbaren Genauigkeit völlig darstellt. Die Größe a dieser Gleichung ist eine Funktion von ΔJ, welche für alle sichtbaren Schleier stets kleiner als 1 ist und mit wachsendem ΔJ abnimmt. Für jede einzelne Platte ist a demnach eine Kon-

stante, falls der Schleier auf der betreffenden Platte gleichmäßig ist. Die Darstellung der Platte 60 mittels der Gleichung (2) ist in Tabelle 2 gegeben. Für diese Platte hat die Konstante a den Wert $a = 0{,}53$, und für ΔJ ist 0,213 zu setzen. Daß eine geringe Vergrößerung von ΔJ gegen den direkt gemessenen Wert 0.207 nötig ist, wird sich im folgenden ergeben, wo gezeigt wird, daß die Schwärzung von der Größe des geschwärzten Feldes abhängig ist. Aber selbst wenn dies nicht der Fall wäre, würde die Differenz zwischen dem beobachteten ΔJ und dem, welches die Platte 60 am besten darstellt, durchaus innerhalb der Genauigkeit der Messungen liegen.

Der Astronom erhält eine bessere Anschauung von der Größe der in Betracht kommenden Beträge, wenn man statt der Intensität J die Größenklasse $m = -\frac{1}{0{,}4} \log J$ einführt. Es sind daher in der Tabelle 2 noch unter $m'_{\text{obs.}}$ die aus den Schwärzungen bestimmten Helligkeiten der Felder der geschleierten Platte, unter m'_1 die aus den wirklich zur Belichtung angewandten Intensitäten nach Gleichung (1) berechneten und unter m'_2 die nach Gleichung (2) berechneten Helligkeiten, in Größenklassen ausgedrückt, angegeben[1]).

Tabelle 2.

Feld	$a J_n$	$i_n - a J_n$	$m'_{\text{obs.}}$ m	m'_1 m	$m'_{\text{obs.}} - m'_1$ m	m'_2 m	$m'_{\text{obs.}} - m'_2$ m
1	0,356	0,225	0,59	0,14	+ 0,45	0,62	− 0,03
2	0,347	0,234	0,59	0,17	+ 0,42	0,63	− 0,04
3	0,329	0,192	0,71	0,21	+ 0,50	0,67	+ 0,04
4	0,321	0,229	0,65	0,22	+ 0,43	0,68	− 0,03
5	0,278	0,193	0,81	0,34	+ 0,47	0,78	+ 0,03
6	0,181	0,204	1,03	0,65	+ 0,38	1,02	+ 0,01
7	0,131	0,211	1,16	0,85	+ 0,31	1,16	0,00
8	0,101	0,212	1,26	1,00	+ 0,26	1,26	0,00
9	0,094	0,214	1,28	1,03	+ 0,25	1,29	− 0,01
10	0,059	0,216	1,40	1,25	+ 0,15	1,42	− 0,02
11	0,024	0,209	1,58	1,49	+ 0,09	1,56	+ 0,02
12	0,017	0,218	1,57	1,55	+ 0,02	1,60	− 0,03
13	0,015	0,216	1,59	1,57	+ 0,02	1,59	0,00
14	0,014	0,211	1,62	1,58	+ 0,04	1,61	+ 0,01
	Mittel:	0,213					

Wie die letzte Kolumne der Tabelle zeigt, ist bei Anwendung der Gleichung (2) die systematische Differenz zwischen Beobachtung und Rechnung verschwunden, welche bei Berechnung nach Gleichung (1) deutlich vorhanden war (Kol. 6).

Nun wurden noch weitere Beispiele gegenseitiger Beeinflussung benachbarter Plattenteile gesucht. Es war zu erwarten, daß die Mitte eines größeren, gleichmäßig belichteten Feldes andere Schwärzungen zeigt, als die Randteile, welche an unbelichtete Stellen angrenzen. Dieses ist in der Tat der Fall. Legt man z. B. auf eine Bromsilberplatte ein schwarzes Papier, wie es zum Einwickeln der Trockenplatten verwendet wird, und in welches eine kreisrunde Öffnung von 20 mm Durchmesser geschnitten ist, belichtet und entwickelt dann die Platte, so erhält man nicht ein gleichmäßig geschwärztes Abbild der Öffnung, sondern die Schwärzung wächst von der Mitte der Scheibe nach dem Rande zu. So wurden beispielsweise für Punkte in den Abständen d von der Mitte der Scheibe folgende Helligkeitsdifferenzen Δm gegen die Helligkeit des Randes erhalten:

Tabelle 3.

d mm	Δm m
0	0,43
2	0,42
4	0,41
6	0,39
8	0,31
10	0,00

während doch dieselbe Lichtmenge auf alle Teile der Öffnung gewirkt hat. Die Schwärzung des Feldes dieser Platte war ziemlich groß. Wendet man schwache Belichtungen an, so daß die Schwärzungen nur klein werden, so verringert sich auch die Differenz Δm. Auch dieses Verhalten war aus den zuerst beschriebenen Versuchen mit Schleiern vorauszusehen[1]).

Das schönste und zugleich interessanteste Beispiel der Wirkung der Umgebung erhält man aber, wenn man auf einer Platte verschieden große Felder gleichzeitig belichtet.

Die ersten Versuche wurden unter Benutzung eines schwarzen, mit verschieden großen Löchern versehenen Papiers gemacht, sie ließen den vorausgesehenen Effekt deutlich erkennen. Da sich jedoch bald zeigte, daß man diese Löcher nicht genügend exakt herstellen kann, namentlich wenn es sich um kleine handelt, wurde an Stelle des Papiers ein dünnes, ebenes, gut geschwärztes Metallblech benutzt, in welches kreisrunde Löcher mit verschiedenen Radien (r) gebohrt waren. Eine mit dieser Lochblende versehene Bromsilberplatte (Schleußner, gelbe Etikette) wurde zum Schutz gegen fremdes Licht in einen gut geschwärzten Kasten (Dimension:

1) Es mag beiläufig bemerkt werden, daß eine Änderung von $\frac{m}{0{,}01}$ einer Intensitätsänderung von 1 Proz. entspricht.

1) Es ergibt sich übrigens aus diesen Beobachtungen, daß man flächenhafte Objekte (Sonne, Mond usw.) nur unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln (Anbringung einer siebartig durchlöcherten Blende unmittelbar vor der Platte) photometrisch richtig photographieren kann.

30 × 30 × 50 cm) gestellt und mit einer etwa 3 m entfernten matten Metallfadenlampe beleuchtet, vor welcher eine Blende von 23 mm angebracht war. Einige Resultate dieser Versuche sind in Tabelle 4 enthalten.

Tabelle 4.

r	a	b	c	d	e	f	g
mm	m	m	m	m	m	m	m
10,10	5,44	4,53	3,30	1,65	2,26	1,37	1,83
5,00	5,41	4,62	3,30	1,62	2,26	1,33	1,83
1,96	5,40	4,56	3,28	1,57	2,18	1,28	1,74
1,03	5,37	4,53	3,24	1,40	2,13	1,20	1,64
0,48	5,37	4,42	3,17	1,36	2,04	1,06	1,32
0,34	5,37	4,38	3,12	1,11	1,90	0,94	1,12
0,31	5,33	4,35	3,10	1,09	1,80	0,98	1,00
0,30	5,33	4,34	3,12	1,11	1,81	0,98	0,87
0,25	5,32	4,30	3,03	0,84	1,64	0,89	0,58
0,22	5,22	4,24	3,00	0,65	1,48	0,82	0,14
0,18	5,26	4,28	2,89	0,18	1,16	0,64	—0,67
0,16	5,31	(4,03)	2,89	—0,15	1,06	0,50	—1,43

Die Platten *a*, *b*, *c*, *d* sind mit verschiedenen Intensitäten gleich lange (20 Sek.) belichtet und zusammen in einem Bade gleich lange entwickelt worden, welches aus einer Rodinallösung (1:20) bestand, der 20 Prozent schon einmal gebrauchte Rodinallösung zugesetzt war. Zur Verwandlung der gemessenen Schwärzungen in Helligkeiten wurden gleichzeitig mit diesen Platten einige Skalen entwickelt, die mit einem Röhrenphotometer hergestellt waren (Durchmesser der kreisrunden Felder: 2 mm).

Die Zahlen der Tabelle 4 zeigen nun ganz zweifellos, daß eine Abhängigkeit der Schwärzung von der Feldgröße besteht; ferner, daß die kleineren Felder unter sonst gleichen Umständen größere Schwärzungen annehmen als die größeren Felder und daß diese Differenz sehr stark von der absoluten Schwärzung abhängig ist.

Benutzt man zur Belichtung geringe Intensitäten und verlängert dafür die Expositionszeit (9 Minuten bei Platte *e*), so bleibt die Erscheinung unverändert bestehen.

Einen ganz wesentlichen Einfluß aber auf die Größe dieser Differenzen besitzt die Art der Entwicklung. Die Platten *f* und *g* sind gleich stark und gleich lange belichtet, Platte *f* ist in der oben angegebenen Rodinallösung entwickelt, Platte *g* aber in einer stark verdünnten, und zwar so lange, bis sie dem Augenschein nach etwa dieselbe Schwärzung wie Platte *f* aufwies. Bei Platte *g* ist hierdurch die Differenz auf über drei Größenklassen gekommen, während sie bei Platte *f* weniger als eine Größenklasse beträgt. Durch ein noch weiteres Verdünnen des Entwicklers und eine Verlängerung der Entwicklungsdauer läßt sich diese Differenz noch weiter steigern, so erreichte sie bei einer anderen Platte über sechs Größenklassen.

Man hat bei der Ausführung dieser Versuche darauf zu achten, daß man die Entwicklung nur so weit treibt, bis das Bild der kleinsten Öffnung völlig geschwärzt erscheint, wenn man die Platte von der Rückseite (Glasseite) aus betrachtet. Würde man noch weiter entwickeln, so würde die Schwärzung der größeren Felder noch weiter zunehmen, während die der kleinsten unverändert bleibt, weil eben das Bromsilber hier bereits durch die ganze Schicht hindurch reduziert ist. Es muß dann also eine Verfälschung der ganzen Erscheinung eintreten.

Bei der Benutzung anderer Entwickler (Metol, Brillantentwickler) blieb die Erscheinung völlig unverändert und ist es auch nicht gelungen, durch irgendeine Modifikation in der Art der Entwicklung (Vorbad, abnorm konzentrierter Entwickler usw.) die Schwärzungsdifferenz zwischen kleinen und großen, aber gleich belichteten Feldern zu beseitigen. Übrigens kann man die Beeinflussung dieser Schwärzungsdifferenz durch Herabsetzen der Konzentration des Entwicklers als Kontrolle benutzen, um zu sehen, ob und in welchem Betrage Fehler durch die verschiedene Größe der Felder in einer Aufnahme vorhanden sind. Eine solche Kontrolle wird z. B. bei Sternaufnahmen, welche für photometrische Zwecke gemacht sind, wertvoll sein, weil die verschieden hellen Sterne auf der Platte (auch bei extrafokalen Aufnahmen) verschieden große Durchmesser haben. Bei photometrischen Laboratoriumsversuchen wird man stets die Felder gleich groß machen können.

Auch hier wurde versucht, die Abhängigkeit zwischen Feldgröße und der durch sie bedingten Schwärzungsänderung durch eine Formel darzustellen. Zeichnet man die Werte der Tabelle 4 in Millimeterpapier ein, die Halbmesser r als Abszissen, die Helligkeiten m als Ordinaten und verbindet die so erhaltenen Punkte durch eine glatte, sich möglichst gut anschmiegende Linie, so sieht man, daß diese Kurven Hyperbeln sind.

Beispielsweise ist

Platte *c* durch:

$$(m - 3{,}302)(r - 0{,}023) + 0{,}057 = 0\,,$$

Platte *d* durch:

$$(m - 1{,}628)(r - 0{,}095) + 0{,}114 = 0$$

innerhalb der Genauigkeit darstellbar, welche die Unvollkommenheit der Platten zuläßt. Tabelle 5 gibt die Differenzen zwischen den Beobachtungen und den aus den vorstehenden Formeln berechneten Werten.

Der Sinn der Nachbarwirkungen auf der Platte ist bei allen den im vorstehenden beschriebenen Versuchen der, daß Schwärzungen in der Nachbarschaft einer Plattenstelle die

Tabelle 5.

r	$< B-R$ Platte c	Platte d
mm	m	m
10,10	0,00	+ 0,03
5,00	+ 0,01	+ 0,01
1,96	+ 0,01	0,00
1,03	0,00	− 0,11
0,48	0,00	+ 0,03
0,34	0,00	− 0,05
0,31	0,00	− 0,01
0,30	+ 0,03	+ 0,04
0,25	− 0,02	− 0,05
0,22	− 0,01	− 0,07
0,18	− 0,05	− 0,11
0,16	+ 0,01	− 0,03

Schwärzung dieser Stelle selbst verkleinern. Das ist unter gewissen Bedingungen analog den Kontrasterscheinungen, welche das menschliche Auge zeigt. Auge sowohl als Platte sehen nämlich ein Objekt vor einem hellen Hintergrund dunkler, als wenn es sich vor einem dunklen Hintergrund befindet.

Die hier gefundenen Erscheinungen sind bei weiterer Untersuchung vielleicht geeignet, eine gewisse Aufklärung über die physikalischen Prozesse zu geben, welche sich in der Schicht einer Bromsilberplatte während der Entwicklung abspielen, denn ohne Zweifel handelt es sich hier nur um Entwicklungserscheinungen.

Potsdam, Astrophysikalisches Observatorium, 7. Februar 1912.

(Eingegangen 20. Februar 1912.)

Die Bedingungen der Invarianz der Wellengleichung[1]).

Von N. Umow.

In einem früheren Aufsatze (diese Zeitschr. **11**, 905, 1910), habe ich die allgemeinen Beziehungen zwischen zwei Systemen der Raumzeitvariabeln x, y, z, t und x', y', z', t' aufgestellt, die die Invarianz der Wellengleichung bei der Transformation des einen Systems in das andere bedingen. Diese Beziehungen haben eine sehr einfache Deutung, die hier auseinandergesetzt wird.

Indem wir mit ω die konstante Geschwindigkeit der Wellenfortpflanzung bezeichnen, führen wir statt der Zeitvariabeln t und t' neue τ und t'', die mit den ersten in den Beziehungen stehen:

$$\tau = i\omega t, \qquad (1)$$

$$\omega t' = it'', \qquad (2)$$

wo $i = \sqrt{-1}$ ist.

1) Vorgetragen auf der II. Mendeleiefschen Versammlung in St. Petersburg.

Indem wir dem Symbol $\triangle$ die frühere Deutung des Laplaceschen Operators nach den Variabeln des ungestrichenen Systems beibehalten und das Symbol h_4^2 für die Summe der Quadrate der ersten Ableitungen einer Variabel des gestrichenen Systems nach den Variabeln des ungestrichenen einführen, nehmen die Transformationsgleichungen (II)—(V) des oben zitierten Aufsatzes die folgende Form an:

$$h_1^2 = h_2^2 = h_3^2 = h_4^2, \qquad (I)$$

$$\triangle x' = \triangle y' = \triangle z' = \triangle t'' = 0, \qquad (II)$$

und sechs Gleichungen von der Form:

$$\frac{du}{dx}\frac{dv}{dx} + \frac{du}{dy}\frac{dv}{dy} + \frac{du}{dz}\frac{dv}{dz} + \frac{du}{d\tau}\frac{dv}{d\tau} = 0, \qquad (III)$$

wo u, v ein Paar aus der Reihe der Variabeln x', y', z', t'' bezeichnen.

Um eine einfache Einsicht in diese Formeln zu erhalten, wollen wir uns mit dem üblichen Fall von drei Dimensionen beschränken. Dazu setzen wir $z = z'$, und erhalten:

$$h_1^2 = h_2^2 = h_4^2 = 1, \qquad (3)$$

$$\triangle x' = \triangle y' = \triangle t'' = 0, \qquad (4)$$

$$\left.\begin{aligned} \frac{dx'}{dx}\frac{dy'}{dx} + \frac{dx'}{dy}\frac{dy'}{dy} + \frac{dx'}{d\tau}\frac{dy'}{d\tau} &= 0, \\ \frac{dx'}{dx}\frac{dt''}{dx} + \frac{dx'}{dy}\frac{dt''}{dy} + \frac{dx'}{d\tau}\frac{dt''}{d\tau} &= 0, \\ \frac{dy'}{dx}\frac{dt''}{dx} + \frac{dy'}{dy}\frac{dt''}{dy} + \frac{dy'}{d\tau}\frac{dt''}{d\tau} &= 0, \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

Die Gleichungen (4) und (5) stellen nichts anderes als die Transformationsgleichungen eines rechtwinkeligen Koordinatensystems x, y, τ in ein krummliniges orthogonales und dreifach isothermes, dessen sogenannte thermometrische Parameter (nach Lamé) die Variabeln x', y', t'' darstellen.

Es ist bekannt, daß im Falle eines krummlinigen Koordinatensystems Gleichungen von der folgenden Form bestehen:

$$\triangle x' = h_1 h_2 h_4 \frac{d\frac{h_1}{h_2 h_4}}{dx'} \text{ usw.}$$

Wir sehen, daß wegen der Bedingungen (3) die Gleichungen (4) identisch erfüllt sind.

Wir können aber die Sache auch von einem anderen Gesichtspunkt auffassen. Es sind x', y', t'' Potentiale von drei Massenverteilungen, welche nach dem Coulombschen Gesetze wirken, deren äquipotentiale Flächen sich orthogonal schneiden, und von denen jede ein Kraftfeld von derselben konstanten Intensität $\pm$ gibt.

Die Aufgabe hat eine einzige Lösung: x', y', t'' sind Potentiale von drei zueinander rechtwinkligen unbegrenzten Ebenen, welche mit Massen von konstanter Dichte belegt sind. Diese Lösung ist die Lorentz-Einsteinsche Transformation.

Wir wollen mit μ, ν, γ Konstanten bezeichnen und setzen:

$$\left.\begin{aligned} x' &= \mu_1 x + \nu_1 y + \gamma_1 \tau, \\ y' &= \mu_2 x + \nu_2 y + \gamma_2 \tau, \\ t'' &= \mu_3 x + \nu_3 y + \gamma_3 \tau, \end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Es geben (3) und (5):

$$\left.\begin{aligned} \mu_1^2 + \nu_1^2 + \gamma_1^2 &= 1 \cdots (3 \text{ Gleichungen}), \\ \mu_1\mu_2 + \nu_1\nu_2 + \gamma_1\gamma_2 &= 0 \cdots (3 \text{ Gleichungen}). \end{aligned}\right| \quad (7)$$

Nun können wir nehmen:

$$\nu_1 = 0, \quad \mu_2 = \gamma_2 = 0, \quad \nu_2 = 1.$$

Es geben dann die Bedingungen (7):

$$\nu_3 = 0, \quad \mu_3 = \gamma_1, \quad \mu_1 = -\gamma_3 = \sqrt{1 - \gamma_1^2}.$$

Setzen wir

$$\frac{\gamma_1 \omega i}{\sqrt{1 - \gamma_1^2}} = -v, \text{ woraus } 1 - \gamma_1^2 = \frac{1}{1 - \frac{v^2}{\omega^2}},$$

und berücksichtigen (1) und (2), kommen wir zu den Gleichungen:

$$x' = \frac{x - vt}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{\omega^2}}}, \quad y' = y, \quad z' = z,$$

$$t' = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{\omega^2}}} \left(t - \frac{v}{\omega^2} x \right).$$

Moskau, Dezember 1911.

(Eingegangen 25. Januar 1912.)

Schlußantwort an Herrn V. Bjerknes.

Von H. Witte.

Im ersten Januarheft dieser Zeitschrift (**13**, 21, 1912) kommt Herr V. Bjerknes gelegentlich eines Aufsatzes „Über die einfachsten hydrodynamischen Kraftfelderscheinungen“ in zwei Anmerkungen auf eine zwischen ihm und mir in den Annalen der Physik und in dieser Zeitschrift geführte Diskussion zurück.

Die Diskussion hatte sich auf den Lord Kelvin-V. Bjerknesschen Äther bezogen; es handelte sich nach Erledigung anderer Probleme nur noch um die Kraft auf Ladungen in rein elektrostatischen Feldern, d. h. im V. Bjerknesschen Bilde die „ätheromotorische“ Kraft auf ruhende Quellen und Senken.

Herr V. Bjerknes geht jetzt wieder auf die methodische Herleitung der behaupteten ätheromotorischen Kraft zurück.

Zunächst muß ich meine Verwunderung darüber aussprechen, daß Herr V. Bjerknes nun auch den Lesern dieser Zeitschrift die Sachlage so darzustellen versucht, als hätte ich einen gewissen Punkt jener Herleitung nicht verstanden, nämlich die angeblich so schwierige und neue Scheidung in „feldbildende“ und „krafterzeugende“ Wirkung.

Nach Herrn V. Bjerknes' Ausführungen (in beiden Anmerkungen) soll ich übersehen haben, daß es bei der Spannungsresultierenden $\boldsymbol{S}$ darauf ankommt, scheiden zu dürfen

$$\begin{aligned} \boldsymbol{S}_f &= +\boldsymbol{V} \cdot \operatorname{grad} \boldsymbol{v} + \boldsymbol{v} \cdot \operatorname{div} \boldsymbol{V} \\ \boldsymbol{S}_m &= -\boldsymbol{v} \cdot \operatorname{div} \boldsymbol{V}. \end{aligned}$$

Herr V. Bjerknes beruft sich jetzt darauf, daß ich den Ausdruck $+\boldsymbol{V} \cdot \operatorname{grad} \boldsymbol{v}$ als $\mathfrak{R}_f$ bezeichnet hatte.

Herr V. Bjerknes erwähnt aber mit keinem Worte, daß diese Bezeichnungsweise lediglich eine Folge der von mir der besseren Übersicht halber ausdrücklich vollzogenen Teilung der Untersuchung in mehrere Abschnitte war; aus diesem Grunde hatte ich eben naturgemäß zuerst das Glied $+\boldsymbol{V} \cdot \operatorname{grad} \boldsymbol{v}$ allein, nachher aber ganz ausdrücklich noch in längeren Ausführungen das Hinzufügen von $+\boldsymbol{v} \cdot \operatorname{div} \boldsymbol{V}$ als gleichzeitiger beschleunigenden (+) und ätheromotorischen (−) Wirkung auf dasselbe Ätherelement ganz eingehend behandelt.

Überdies aber habe ich schon in den Annalen der Physik gegenüber dem Vorwurfe eines Mißverstehens dieses Punktes darauf hingewiesen, daß es mir aus einem ganz einfachen Grunde direkt unmöglich war, gerade diesen Punkt mißzuverstehen. Denn gerade diese angeblich so neue und so schwierige Scheidung in feldbildende und krafterzeugende Wirkung — nur natürlich unter der Voraussetzung direkter Koppelung von Äther und Materie; im übrigen aber genau in dem von Herrn Bjerknes in den „Kraftfeldern“ postulierten Sinne — hatte ich selber schon reichlich vier Jahre **vor** dem Erscheinen der „Kraftfelder“, nämlich in meiner 1904 und 1905 geschriebenen Erstlingsarbeit, angewandt.

Soviel über mein angebliches Mißverständnis. Man sieht, die Mitleidsäußerungen, mit denen Herr V. Bjerknes mein „Unglück“ bedauert, ihn nicht verstanden zu haben, sind nach wie vor unangebracht oder mindestens verfrüht. —

In sachlicher Beziehung muß ich nun feststellen, daß Herr V. Bjerknes auch diesmal wieder das den Lesern der früheren Artikel schon aus der inzwischen beendeten Diskussion über das Drehungsproblem bekannte Verfahren eingeschlagen hat, die Streitfrage durch stillschweigendes Abändern der bisherigen Voraussetzungen zur Entscheidung zu bringen oder vielmehr der Entscheidung zu entziehen.

Die Voraussetzungsänderungen sind diesmal zwei.

Im Mittelpunkt der betreffenden Partien der „Kraftfelder“ (schon von S. 128 an) stand die

ausdrückliche Grundannahme, daß die in der mechanischen Theorie behauptete Wirkung f (bei zwei Ätherquellen, elektrisch gesprochen gleichnamigen Ladungen, Anziehung) nicht als ponderomotorische Wirkung aufgefaßt werden sollte — zwei gleichnamige Elektronen stoßen einander ja ab —, sondern grundsätzlich als eine rein „ätheromotorische" Wirkung; d. h. als eine neben der Beschleunigung auftretende mechanische Kraftäußerung (ebenfalls der Drucke) auf dasselbe Flüssigkeits- oder Ätherelement. Diese bisherige Fundamentalhypothese einer rein ätheromotorischen Wirkung habe ich meinen Einwänden von Anfang bis zu Ende ganz ausdrücklich zugrunde gelegt; gerade darin zeigte sich ja die Schwierigkeit bezüglich des Hinzufügens des oben erwähnten Gliedes $+ \mathfrak{v} \cdot \operatorname{div} \mathfrak{V}$.

In dem neuen Aufsatze behandelt Herr V. Bjerknes aber überhaupt gar nicht mehr dieses Problem, sondern setzt Flüssigkeit (Äther) mit direkt gekoppelten eingebetteten Teilchen voraus; die Kraft f ist jetzt nicht mehr eine ätheromotorische, sondern eine ponderomotorische Wirkung.

Das ist die erste stillschweigende Voraussetzungsänderung; die zweite besteht im folgenden.

Herr V. Bjerknes hatte bisher („Kraftfelder", S. 132 usf. usf.) die zur Rede stehenden Ätherbewegungen ausdrücklich als bezüglich der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ stationär vorausgesetzt; jetzt dagegen lautet die Grundvoraussetzung für die Struktur der denselben elektrostatischen Feldern entsprechenden hydrodynamischen Vorgänge, daß die Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ (elektrisch gesprochen die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}$) im Raume nicht stationär (elektrisch gesprochen nicht statisch) sein soll.

Diese zweite, wie man sieht, ebenfalls nicht unerhebliche Voraussetzungsänderung ist freilich noch weniger leicht als solche zu erkennen, da sich Herr V. Bjerknes gleich nach einer längeren Besprechung dieser in Wirklichkeit neuen Hypothese durch Zitat auf die „Kraftfelder" beruft. —

Ich will ja nun nicht im geringsten bestreiten, daß man durch passende Voraussetzungsänderungen unter Umständen eine sehr interessante und sehr schöne neue Theorie oder Analogie herausbekommen mag; aber die Behauptung, über die eigentlich diskutiert wurde, bringt man dadurch nicht zur Entscheidung, sondern man gibt sie auf. —

Lediglich um die Situation zu klären, stelle ich deshalb zum Schluß noch fest, wie weit die eigentlich zur Rede stehende Spezialbehauptung unter den alten, jetzt aufgegebenen Voraussetzungen gediehen war.

Nach Herrn V. Bjerknes sollten bei den damals bezüglich der Geschwindigheit $\mathfrak{v}$ stationären Vorgängen zwei ruhende Quellen einander ätheromotorisch anziehen. Nachdem ich die oben erwähnten und hinlänglich besprochenen Zweifel bezüglich der Gesichertheit dieser Behauptung geäußert hatte, wollte Herr V. Bjerknes die Frage entscheiden durch den Hinweis auf Lord Kelvins grundlegende Untersuchungen über hydrodynamische Kräfte. Ich stellte demgegenüber fest, daß der von Herrn V. Bjerknes zur Entscheidung herangezogene Kelvinsche Beweis tatsächlich gerade das Gegenteil von Herrn V. Bjerknes' Behauptung ergibt, nämlich **Abstoßung** statt der gewollten Anziehung.

Doch ist die Frage jetzt, wie gesagt, ja in der Tat gegenstandslos geworden, nachdem Herr V. Bjerknes es vorgezogen hat, die bisherigen Voraussetzungen seiner Theorie aufzugeben.

Braunschweig, Technische Hochschule, im Februar 1912.

(Eingegangen 13. Februar 1912.)

Bemerkung zu F. Streintz und A. Wellik, Erwiderung usw. (Diese Zeitschr. **13**, 162, 1912.)

Von J. Koenigsberger und K. Schilling.

Wir haben in unserer Bemerkung zu der Abhandlung von F. Streintz und A. Wellik, „Über den Widerstand zwischen Metall und Kristall an ebenen Grenzflächen" durch neue Versuche und Zusammenstellung mit unseren älteren Versuchen und mit denen von H. Bäckström und von R. Beckmann nachgewiesen, daß es Bäckström, Beckmann und uns gelungen ist, die Übergangswiderstände zwischen Metall und Kristall völlig auszuschalten. Wir haben durch Kompensation einer Potentialdifferenz eines stromdurchflossenen Stabes, wobei die Übergangswiderstände ganz herausfallen, dieselben Werte erhalten wie bei Messungen nach der Methode von Wheatstone und von W. Thomson.

Diese wesentlichste Tatsache, bezüglich deren uns die Herren F. Streintz und A. Wellik zuerst angegriffen haben, erwähnen die Herren in ihrer Erwiderung nicht mehr. Wir haben daher kein Interesse, die anderen, neuerdings von den Herren Streintz und Wellik aufgegriffenen Punkte eingehender[1])

1) Wie man die mittleren Querschnitte eines Stabes von 0,6 cm Länge und 0,04 qmm (0,6×0,6 mm) Querschnitt genau bestimmt, ist eine so einfache, durch Messung und durch Wägung exakt zu lösende Aufgabe, daß wir

zu erörtern. — Nur bezüglich des letzten Zitates aus unserer Arbeit sei bemerkt, daß die Herren Streintz und Wellik den vorhergehenden Passus aus unserer letzten Erwiderung offenbar versehentlich unrichtig zitiert und daraus einen Widerspruch konstruiert haben. Wir schreiben diese Zeitschr. **12**, 1140, 1912, daß die Widerstandsbestimmung durch Strommessung und Kompensation der Potentialdifferenz anzuraten ist, wenn die Übergangswiderstände Schwierigkeiten machen. Die Herren F. Streintz und A. Wellik fügen, offenbar in der Meinung, das stehe in unserer Bemerkung, hinzu „oder in derselben Weise mit der Thomsonbrücke erfolgreich auszuführen" und sagen dann, daß dies mit einer früheren Behauptung von uns bezüglich der Anwendung der Methode von W. Thomson bei unseren Messungen in Widerspruch steht. Dieser Satz „oder in derselben Weise usw." steht aber nicht in unserer Bemerkung. Im Gegenteil haben wir in dieser genau so wie früher die an sich selbstverständliche Tatsache hervorgehoben, daß bei der Methode nach W. Thomson nur die Zuleitungswiderstände, dagegen bei der Abkompensation der Potentialdifferenz an zwei Stellen des Stabes auch die Übergangswiderstände, falls solche vorhanden sind, herausfallen. Die beiden Methoden sind voneinander verschieden.

Wir halten es nicht mehr für nützlich, die Diskussion fortzusetzen.

(Eingegangen 28. Februar 1912.)

das nicht näher ausführen wollen. — Was die Homogenität des Materials anlangt, so möchten wir bemerken, daß mineralogische Kenntnisse erforderlich sind, um das zu beurteilen. Es ist aber gar nicht nötig, natürliche Kristalle zu nehmen; man kann das Material künstlich chemisch rein herstellen. Man mißt dann infolge der Herstellungsmethode den Widerstand der bei der Schmelztemperatur stabilen Modifikationen.

Nachtrag zur Notiz über eine kinetische Theorie der Isolatoren[1].

Von P. Debye.

Herr Prof. Reinganum macht mich darauf aufmerksam, daß er vor mehreren Jahren bei seinen Untersuchungen über die Zustandsgleichung zu der Vorstellung geführt wurde, daß die molekularen Anziehungskräfte durch feste elektrische Dipole entstehen, welche sich in den Molekülen befinden. Er rechnete für deren Momente Werte von derselben Größenordnung aus, wie ich sie in meiner Notiz angebe. Seine ausführliche diesbezügliche Arbeit „Über Molekularkräfte und elektrische Ladungen der Moleküle" ist in den Ann. d. Phys. **10**, 334, 1903 erschienen. Ich mache gern auf dieselbe aufmerksam.

1) Diese Zeitschr. **13**, 97, 1912.

(Eingegangen 2. März 1911.)

BESPRECHUNGEN.

Erich Kotte, Lehrbuch der Chemie für höhere Lehranstalten und zum Selbstunterricht. Ein Lehrgang auf moderner Grundlage nach methodischen Grundsätzen. gr. 8. Dresden-Blasewitz, Bleyl & Kaemmerer.

II. Teil: Systematische Anorganische Chemie. 264 S. mit Figuren. 1909. Gebunden M. 2.80.

Über den I. Teil ist kürzlich (X, S. 327) berichtet worden. Was dort rühmend hervorgehoben wurde, gilt auch von diesem Teil. Auf den dort entwickelten physikalischen und chemischen Grundbegriffen kann nunmehr mit Leichtigkeit aufgebaut werden, was an systematischer anorganischer Chemie auf der Schule verarbeitet werden soll. Die schon vorbereiteten neueren physikalisch-chemischen Theorien werden im Zusammenhange weiterentwickelt. In sehr ansprechender Form sind die zahlreichen Anwendungen in der Technik und auf biologischem Gebiet berücksichtigt.

Kochan.

III. Teil: Organische Chemie. VII u. 160 S. mit 15 in den Text gedruckten Figuren. 1911. Gebunden M. 2.25

In dem nunmehr vorliegenden letzten Teil des auf ionentheoretischer Grundlage ruhenden Lehrbuches von Kotte findet man auf 160 eng bedruckten Seiten ein außerordentlich großes Tatsachenmaterial zusammengetragen und es ist mit großer Freude zu begrüßen, daß auch hier wieder die physikalische Chemie, insbesondere die Dissoziationstheorie, weitgehend herangezogen worden ist. Von technisch wichtigen Prozessen wäre vielleicht noch zu erwähnen gewesen die elektrolytische Darstellung von Jodoform, das Darstellungsverfahren von Boehringer, die elektrochemische Reduktion aromatischer Nitrokörper.

Zum Selbstunterricht kann Referent das Buch bestens empfehlen; als Lehrbuch an einer Mittelschule erscheint es ihm jedoch zu umfangreich. Auch der Preis von über 7 Mark für das ganze Werk dürfte wohl manchem Chemielehrer bei einer eventuellen Einführung als zu hoch erscheinen.

R. Lucas.

Paul Ludwik, Elemente der technologischen Mechanik. gr. 8. 57 S. mit 57 Fig. Berlin, Jul. Springer. 1909. M. 3.—

Während über die Elastizitätstheorie und Festigkeitslehre eine große Reihe von Werken erschienen sind, die alle vom Hookschen Gesetze als Grundlage ausgehen, hat man sich bisher, wie es scheint, noch wenig

mit der Mechanik der deformierbaren Körper oberhalb der Elastizitätsgrenze bekümmert und die Gesetze erforscht, nach denen bleibende Deformationen im Material sich ausbilden. Und doch ist diese Erweiterung schon deswegen wichtig, weil verschiedene Einflüsse (z. B. Zeit und Geschwindigkeit) auch bei „normal" beanspruchten Konstruktionen nicht selten dauernde Deformationen erzeugen, denen man nur durch allgemeinere Betrachtung der Formänderungen gerecht werden kann. In noch höherem Maße gilt dies von den beabsichtigten bleibenden Formänderungen, wie sie bei der technologischen Verarbeitung der Materialien auftreten. Das vorliegende kleine Werk bildet einen Versuch, „die bei einfachen, bleibenden Formänderungen stattfindenden Vorgänge einheitlich darzustellen". Von diesem Gesichtspunkte aus werden insbesondere die Fließvorgänge bei Zug-, Druck- und Torsionsbeanspruchung behandelt, wobei die Theorie durch eingehende Vergleichsversuche an verschiedenen Materialien (Kupfer, Flußeisen, Stahl, Tombak, Messing) gestützt wird.

Ein weiteres Kapitel ist dem Einfluß der Deformationsgeschwindigkeit und der Nachwirkungserscheinungen gewidmet, ein mit Rücksicht auf die zunehmende Bedeutung der dynamischen Beanspruchung von Konstruktionsteilen und die neuerdings oft durchgeführten Schlagproben (Fallwerk) besonders wichtiges Gebiet. In einem kurzen Schlußwort werden die Ergebnisse der Untersuchungen übersichtlich wiederholt, deren Reichhaltigkeit bei kleinstem Umfange des Buches hier deutlich zutage tritt. Aus dieser Zusammenfassung sei als besonders wichtig die Bemerkung hervorgehoben, welch überragender Einfluß den Schubkräften und den durch sie bewirkten Schiebungen eingeräumt wird; das Fließen des Materials, die bleibende Deformation läßt sich hiernach fast ausschließlich auf das Auftreten von „Gleitflächen" zurückführen. Demgemäß charakterisiert auch die Beziehung zwischen innerer Reibung und spezifischer Schiebung („Fließkurve") das Verhalten eines Materials bei der Deformation.

Erwähnt seien schließlich noch die ausführlichen Literaturangaben, welche das Werkchen wertvoll bereichern. A. Pröll.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Berlin Dr. Hans Georg Müller für Physik, an der Technischen Hochschule Danzig Dr. Friedrich Pfeiffer für Mathematik.

Ernannt: Die a. o. Professoren an der Universität Basel Dr. Hans Rupe (organische Chemie) und Dr. Friedrich Fichter (anorganische Chemie) zu ord. Professoren an derselben Hochschule, der Privatdozent für Pharmazeutische Chemie an der Universität Gent Dr. Felix Daels zum a. o. Professor an derselben Hochschule, der Direktor des Kaiser-Wilhelms-Instituts für Chemie in Berlin Geh. Hofrat Professor Dr. Ernst Beckmann zum ord. Professor für angewandte Chemie an der Universität Berlin.

Verliehen: Dem wissenschaftlichen Assistenten an der Sternwarte Hamburg Dr. Arnold Schwaßmann, sowie dem Privatdozenten für Chemie und Vorsteher der physikalisch-chemischen Abteilung am Chemischen und Pharmazeutischen Institut der Universität Halle a. S. Dr. Karl Tubandt der Titel Professor.

Preise: Die Akademie Turin verlieh den Vallauri-Preis für die besten Arbeiten auf dem Gebiete der Physik in dem Zeitraume 1907—1910 den Professoren der Physik Jean Perrin in Paris und Augusto Righi in Bologna, den Brassa-Preis für die bedeutendste Arbeit auf dem Gebiete der Naturwissenschaften 1905—1908 dem Professor der Chemie Dr. Richard Willstätten in Zürich.

Vom Lehramt zurück: Der Privatdozent für Entwerfen chemischer Anlagen an der Technischen Hochschule Berlin Professor Dr. Konrad W. Jurisch.

Gestorben: Der Professor der Chemie an der Harvard-Universität Dr. Charles Robert Sanger.

Angebote.

Physiker

für eine große Fabrik der Beleuchtungsindustrie **gesucht.** Offerten mit ausführlicher Angabe des Bildungsganges, der bisherigen Tätigkeit, Zeugnissen und Gehaltsansprüchen unter **S. H. 368** an die Expedition dieser Zeitschrift erbeten.

Gesuche.

Promov. Physiker,

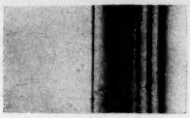
als Hochschulassistent tätig gewesen u. z. Zt. als Physiker bei elektrotechnischer Großfirma beschäftigt, **sucht** pass. Beschäftigung in staatlichem oder industr. Betrieb. Off. unt. **S. H. 369** a. d. Expedition dieser Zeitschr.

Promovierter

Experimental-Physiker,

früher Assistent an Universitätsinstitut, **sucht** passenden Wirkungskreis. Anfragen unter **M. P. 1010** an Haasenstein & Vogler, A.-G., München erbeten.

Für die Redaktion verantwortlich Professor Dr. Friedrich Krüger in Danzig-Langfuhr. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.



Mesothor 2 frisch hergestellt.

Fig. 1.

Dasselbe Mesothor 2 24^h alt (zeigt bereits einen *Th X*-Streifen.

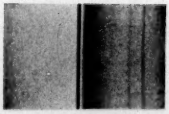
Fig. 2.

Dasselbe Mesothor 2; 8 Tage alt (zeigt keine Mesothorstreifen mehr, dafür die *Th X*- und *Th A*-Streifen).

Fig. 3.

Th A + *B* + *C* + *D*.

Fig. 4.



Th B + *C* + *D*.

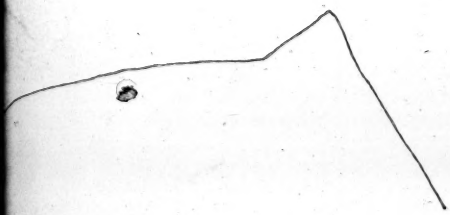



Fig. 5.